N° d'ordre : 241

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE
CHIMIE (CINETIQUE CHIMIQUE)

par

Vincent PERRICHON
Licencié ès Sciences

ETUDE DE LA SYNTHESE DU TUNGSTATE DE COBALT $CoWO_4$ PAR REACTION A L'ETAT SOLIDE

Soutenue le 21 Mars 1967 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE Président

S. J. TEICHNER)
Y. TRAMBOUZE) Examinateurs

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE
CHIMIE (CINETIQUE CHIMIQUE)

par

Vincent FERRICHON

Licencié ès Sciences

ETUDE DE LA SYNTHESE DU TUNGSTATE DE COBALT $CoWO_4$ PAR REACTION A L'ETAT SOLIDE

Soutenue le 21 Mars 1967 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE		Président
S.J. TEICHNER Y. TRAMBOUZE	)	Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553403_0006

N° d'ordre : 241

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour cbtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE
CHIMIE (CINETIQUE CHIMIQUE)

par

Vincent PERRICHON

Licencié ès Sciences

ETUDE DE LA SYNTHESE DU TUNGSTATE DE COBALT $CoWO_4$ PAR REACTION A L'ETAT SOLIDE

Soutenue le 21 Mars 1967 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE Président

S. J. TEICHNER)
Y. TRAMBOUZE) Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE LYON FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. de LAREMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri
DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD , BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie

MM.	MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale
	UZAN	Physique
	LEGAY	Biologie animale
	LAFORGUE	Physique
	GERMAIN	Chimie

Professeurs sans chaire

	FERON	Mathématiques
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle	MAITROT	Physique
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique C. S. U.
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C. S. U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
	LEMOIGNE	Botanique
	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des fluides
	MICHEL Georges	Biochimie

Maîtres de Conférences

MM.	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCQ	Géologie générale
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique-Electricité
	SCHMITT	Physique C. P. E. M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle	CALAIS	Mathématiques
	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale

: MM	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C. S. U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mlle	LAMOURE	Biologie végétale
MM.	PORTHAULT	Chimie C. S. U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire
	HAUGAZEAU	Analyse numérique
	ENAY	Géologie
	BERTHET	Biologie végétale C. P. E. M.
	BRUN	Biologie animale
	DELMAU	Physique
	EL BAZ	Physique-Electricité
	FONTANGES	Physiologie
	HUET	Chimie C. P. E. M.

Maîtres de Conférence adjoint

M. PIERRON	Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

AVANT - PROPOS

C'est à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne que nous avons effectué le présent travail.

Que son directeur , Monsieur le Professeur PRETTRE , nous permette de lui exprimer notre profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé et la bienveillance avec laquelle il a suivi nos recherches.

Notre sincère reconnaissance est acquise à Monsieur TRAMBOUZE , Directeur Scientifique au C N R S , qui a dirigé notre étude et pris une part importante dans son orientation.

Monsieur TURLIER, Chargé de Recherches au C N R S, a joué un rôle essentiel dans notre formation de chercheur. Ses nombreux conseils ont été précieux tout au long de notre thèse, et nous sommes particulièrement heureux de pouvoir le remercier pour l'aide efficace qu'il nous a ainsi apportée.

Que Messieurs PRETTRE, TEICHNER et TRAMBOUZE trouvent ici l'expression de notre gratitude pour avoir bien voulu accepter d'être membres de notre jury.

La collaboration entre les différents services de l'Institut de Catalyse a été pour nous un concours précieux . A cet égard nous remercions tout particulièrement Madame IMELIK , Maître de Recherches au C N R S , chef du Service de microscopie électronique, pour l'étude effectuée sur nos produits , Monsieur CHARCOSSET, Chargé de Recherches au C N R S , qui réalisa pour nous de nombreuses expériences d'analyses thermiques différentielles et Monsieur URBAIN , Chef du Laboratoire d'analyses , qui nous aida à mettre au point certaines méthodes de dosage .

Nous voulons enfin , remercier tous nos camarades de laboratoire qui nous ont souvent apporté leur concours et ont su créer un climat sympathique et amical .

INTRODUCTION

Les mécanismes des réactions à l'état solide sont nombreux et en général assez complexes. Il est pourtant possible d'en donner quelques caractéristiques communes. Quand un solide A réagit avec une phase B qui peut être un gaz, un liquide ou un autre solide, la réaction comporte deux processus distincts :

- La création et la croissance d'une interface réactionnelle ; c'est l'étape dite de la germination.

- L'avancement de cette interface vers l'intérieur des cristaux.

La germination, tout en jouant un rôle fondamental dans la cinétique ultérieure de la réaction, n'intéresse qu'une quantité minime de matière ; c'est la progression de l'interface qui provoque la transformation de la majeure partie des réactifs (1) .

Pour les réactions entre deux solides, l'avancement de l'interface ne peut se faire que par un transfert des réactifs à travers la couche des produits intermédiaires ou finaux, et la cinétique est rapidement gouvernée par un processus de diffusion. Cette diffusion a lieu en deux étapes dont l'importance varie avec la perfection cristalline des solides.

1) La diffusion intergranulaire déterminée en grande partie par la concentration et la mobilité des défauts du réseau superficiel existant initialement dans le solide.

2) La diffusion en volume proprement dite, énergétiquement très défavorable, qui ne survient que par suite du déplacement de lacunes, apparaissant au dessus de la température de Jost ou "température de dégel du réseau".

Les contacts entre deux solides ne pouvant se réaliser à l'échelle moléculaire, il est donc normal que la plupart des courbes cinétiques obtenues dans les réactions de synthèse, ait une allure autoinhibée, caractéristique des régimes de diffusion (2-4) .

Pourtant certaines courbes présentent un accroissement de vitesse au cours du processus, ce qui se traduit par des isothermes d'allure sigmoïdale. Un tel phénomène, qui se rencontre surtout dans les réactions où un gaz intervient comme réactif ou produit, a été mis en évidence par

CHARCOSSET (5) pour la synthèse de certains chromates. En opérant sur des produits divisés, il obtient des courbes cinétiques à l'allure autoaccélérée. Il explique ce caractère "autocatalytique" par la formation intermédiaire de chromate, rejoignant par là le point de vue exprimé par SAKOVITCH et BOLDYREV (6). Ces auteurs pensent en effet que les réactions "autoaccélérées" sont catalysées par un produit solide qu'elles engendrent.

Toutefois, d'autres causes peuvent intervenir. Parmi celles-ci, notons, outre la formation de composés intermédiaires, un autoéchauffement pour les réactions exothermiques, une fragmentation des cristaux dont la théorie a été développée par PROUT et TOMPKINS (7) à propos de la décomposition de $K\,Mn\,O_4$, enfin la suppression du freinage de la réaction, par suite de la cristallisation du produit solide initialement amorphe, théorie proposée par VOLMER (8). Quant à PAVLOUCHENKO (9), pour des réactions où n'intervient aucune diffusion, il met en cause le développement de la zone réactionnelle, la réaction commençant par les centres les plus actifs des cristaux, pour s'étendre peu à peu à toute la surface.

Toutes ces causes impliquent une première formation du produit de la réaction, nécessaire pour que l'accélération se produise. La question se posait donc de savoir s'il était possible, pour une réaction de synthèse à l'état solide, d'obtenir soit une cinétique autoinhibée, soit une cinétique autoaccélérée, selon que les sites les plus actifs des réseaux superficiels avaient déjà subi une première germination ou non. C'est ce que nous nous sommes proposé d'étudier. Pour cela, il fallait travailler sur des produits très divisés et mis en très bon contact mécanique, afin de limiter l'importance des processus de diffusion. Il fallait aussi une réaction de synthèse excluant la formation d'un produit intermédiaire.

Par analogie avec la synthèse du molybdate de nickel qui a lieu directement à partir des deux oxydes $Mo\,O_3$ et $Ni\,O$ sans qu'il y ait passage par une phase intermédiaire (10), la réaction choisie fut la synthèse du tungstate de cobalt $Co\,WO_4$ à partir de l'oxyde de cobalt CoO et de l'anhydride tungstique WO_3, selon le schéma probable :

$$Co\,O + WO_3 \longrightarrow Co\,WO_4$$

C'est un composé employé comme catalyseur de déshydrogénation et de cyclisation des hydrocarbures naphténiques et des paraffines (11). Il peut être préparé par précipitation des sels de cobalt bivalent par les tungstates alcalins.

La réaction de synthèse proprement dite a été peu étudiée. CARLI (12) observe un faible dégagement de chaleur et un changement de

couleur vers 255° , sans donner d'informations plus détaillées. BATRAKOV (13) , par analyse thermique différentielle et radiocristallographie , indique 600-1000°C comme domaine de formation du tungstate. Le processus est irréversible et le produit stable. Il ne précise pas toutefois ses conditions expérimentales.

Ce manque de données justifie donc une étude systématique. Aussi, après avoir examiné les techniques expérimentales utilisées et les propriétés principales des réactifs et produit, nous étudierons les conditions générales de la réaction, l'influence de certains paramètres sur la cinétique, et en particulier le rôle que joue une première germination sur la vitesse de réaction isotherme.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les techniques classiques d'étude des réactions à l'état solide, déjà employées avec succès dans notre laboratoire par TURLIER (14), SILVENT (15) , CHARCOSSET (16) ont été adaptées à notre problème . Un montage permettant de coupler l'analyse magnétique à l'analyse thermique différentielle a été mis au point. Enfin un nouvel appareil destiné à rendre possible l'étude chimique d'une réaction à l'état solide en contrôlant rigoureusement température et atmosphère gazeuse a été construit.

I - MAGNETOCHIMIE

1) Principe

La réaction entre les oxydes de cobalt Co O et de tungstène WO_3 s'effectue sans perte de poids, mais la susceptibilité magnétique moyenne du mélange varie avec l'avancement de la réaction. Il est donc possible de déterminer le taux de transformation en utilisant la technique magnétique . Le montage est celui de Faraday déjà décrit par SILVENT (15).

Un échantillon de masse m , de susceptibilité χ , placé dans un champ H non uniforme, est soumis à une force $\vec{F}$ exprimée par la relation

$$\vec{F} = \frac{1}{2} m \chi \overrightarrow{grad} H^2$$

Pour la réaction

$$Co O + WO_3 \longrightarrow x Co WO_4 + (1-x) \left[Co O + WO_3 \right]$$

x étant le taux de réaction , la force mesurée s'exprime :

$$F = x\, f_{CoWO_4} + (1-x)\, f_{(Co\,O + WO_3)}$$

d'où

$$x = \frac{F - f_{(Co\,O + WO_3)}}{f_{CoWO_4} - f_{(Co\,O + WO_3)}} \qquad [1]$$

Différents étalonnages permettent de connaître, pour chaque température, la susceptibilité du tungstate $CoWO_4$, de l'oxyde Co O, ainsi que les corrections dues au diamagnétisme de l'anhydride tungstique WO_3 et de la nacelle en quartz. De plus, nous montrerons ultérieurement que le système réactionnel ne comporte que les composés Co O, WO_3 et Co WO_4, ce qui justifie à posteriori la relation [1].

2) Appareillage

Les forces sont mesurées à l'aide d'une balance Ugine-Eyraud (17) modèle B.60 à rééquilibrage magnétique, commode pour la mise en oeuvre de la méthode de Faraday. Sa sensibilité est de 5/100 mg.

Le montage est schématisé figure 1. Il permet de définir exactement l'atmosphère gazeuse, après évacuation de l'enceinte de mesure. Le vide limite obtenu est de 2.10^{-5} torr en dynamique ; il fut de 10^{-4} torr dans la plupart des cas.

La nacelle porte-échantillon, contenant suivant les essais de 0,3 g à 1,7 g de réactifs, est placée à l'intérieur d'un tube laboratoire en quartz au centre d'un four non inductif, muni d'une jacquette de refroidissement et capable de réaliser des chauffages jusqu'à 1100°C. Ce four est régulé par thermistance à $\pm$ 2° près mais, son diamètre étant nécessairement limité par les pièces polaires de l'électroaimant, la zone isotherme est assez réduite. Il peut être mis en température au dessus de la nacelle et introduit dans l'entrefer au moment des essais, ce qui porte très rapidement le produit à la température désirée.

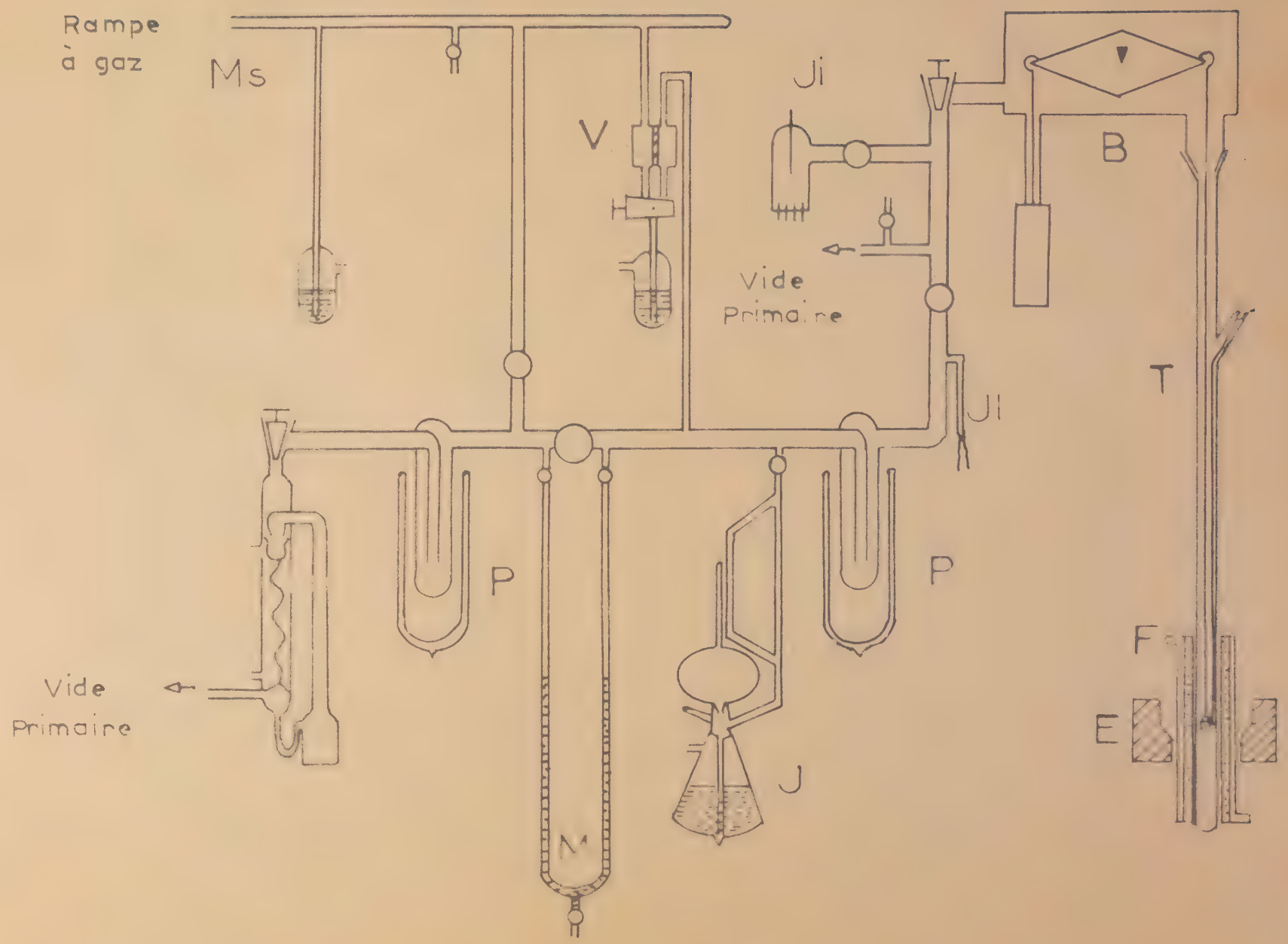
Celle-ci est mesurée grâce à un thermocouple chromel-alumel situé à l'intérieur du tube laboratoire, à la même hauteur que la nacelle.

Les pièces polaires de l'électroaimant sont celles préconisées par SELWOOD pour le montage de Faraday (18). Un étalonnage avec un échantillon de sel de Mohr de pureté suffisante permet de déterminer la zone utilisable où le produit $H.\frac{\partial H}{\partial x}$ est constant.

Dans notre cas, pour un écartement de 75 mm, cette condition est réalisée

Figure 1

B	Balance EYRAUD
E	Electroaimant
F	Four à circulation d'eau
J	Jauge de McLeod
Ji	Jauge d'ionisation EJ 1011
JI	Jauge d'ionisation L K B
M	Manomètre à mercure
Ms	Manomètre de sécurité
P	Piège à azote liquide
T	Tube - Laboratoire
V	Valve de Fugassi


Rampe
à gaz
Ms
V
Ji
B
Vide
Primaire
T
Jl
P
P
F
E
Vide
Primaire
J
M

à 1 % près sur 10 mm environ. Le rééquilibrage de la balance assurant une position pratiquement fixe de la nacelle, il suffit donc que l'échantillon soit contenu en entier dans cette zone.

3) Précision

Le taux de réaction étant donné par [1] , la précision dépend de la grandeur $F - f_{(Co\,O + WO_3)}$; elle augmente avec le taux de réaction . En fait, le domaine de température exploré est assez grand (500°C-900°C) et la précision devient faible car la susceptibilité des composés paramagnétiques diminue quand la température augmente (cf: Figure 7 : Susceptibilité du tungstate $Co\,WO_4$ en fonction de la température) . Il est possible d'augmenter la masse réactionnelle, mais, outre l'existence de gradients thermiques dans le four utilisé , $\overrightarrow{grad}\,H^2$ doit être constant dans tout le volume occupé par l'échantillon, sinon l'erreur systématique introduite est incompatible avec une bonne précision. Un compromis a été adopté, les masses utilisées ne dépassant pas 1, 7 g.

De plus, la précision est limitée par l'apparition de traces de cobalt métallique en quantité variable suivant les conditions. Les températures d'étude se situant au dessous du point de Curie ferromagnétique du cobalt (1100°C) il est nécessaire d'effectuer la correction de ferromagnétisme selon la méthode de HONDA et OWEN (19)(20).

Celle-ci consiste à mesurer la susceptibilité d'un échantillon paramagnétique pour différentes valeurs du champ. En effet la susceptibilité apparente pour une température et un champ donné est :

$$\chi = \chi_{para} + \chi_{ferro}$$

Or $\chi_{ferro} = \frac{\sigma}{H}$ tend vers zéro quand H tend vers l'infini; χ_{para} étant indépendant du champ, l'extrapolation de la courbe $\chi = f\left(\frac{1}{H}\right)$ pour des champs intenses donne la valeur de la susceptibilité paramagnétique. Malheureusement l'impossibilité avec notre montage d'obtenir des champs supérieurs à 6500 gauss et la faible précision des mesures à des températures de l'ordre de 650°, ont souvent conduit à des résultats erronés et peu reproductibles. Le recours aux dosages chimiques s'est avéré nécessaire , puis indispensable pour confirmer les dosages magnétiques.

II - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

L'étude de la réaction en montée linéaire de température a été menée grâce à un appareil de semi-micro analyse thermique différentielle , inspiré du montage de BUSSIERE, décrit par ailleurs (21).
Pour tous les essais, une vitesse de chauffage de 10°/mn a été adoptée . L'échantillon témoin est du kieselghur et la masse de l'échantillon de 600 à 800 mg. L'atmosphère devant être inerte mais non réductrice , comme exposé plus loin, nous opérons sous un courant de 5 l/heure d'Argon U desséché par passage sur de l'anhydride phosphorique, puis dans un piège à carboglace. Des essais ont aussi été menés sous courant d'azote afin d'écarter l'éventualité d'une réaction de l'atmosphère avec les solides en présence.

La "micro analyse thermique différentielle" selon le montage de MAZIERES (22) a été aussi employée. S'il est vrai qu'elle soit peu recommandée pour l'étude des phénomènes thermiques lents comme les réactions entre solides, l'appareil permet d'effectuer des trempes à différentes températures et de compléter les données de l'A T D par une étude radiocristallographique valable.

Pour ce faire , il suffit de retirer le four et d'envoyer un courant d'air froid sur le tube. Une modification est toutefois nécessaire. En effet le tube en alumine, ne résistant pas aux chocs thermiques, est remplacé par un tube identique en quartz. Ceci ne semble amener aucune modification dans la vitesse de chauffage et la qualité de la ligne de base. Un avantage supplémentaire est la possibilité de centrer exactement le porte-nacelles par rapport aux parois du tube maintenant transparent.

III - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE COUPLEE AVEC l'ANALYSE MAGNETIQUE.

L'interprétation des diagrammes d'A T D a nécessité la mise au point d'un montage original couplant dans le même appareil l' A T D et l'analyse magnétique.

La balance Eyraud se prête à de tels essais car elle peut supporter des charges allant jusqu'à 100 g. Le montage de la figure 1 est complété par une suspension spéciale schématisée sur la figure 2 . Elle est composée de quatre minces tubes en quartz où passent le thermocouple de mesure et le thermocouple différentiel, et suspendue au fléau de la balance. A l'extrémité inférieure est accrochée une nacelle comprenant trois cavités cylindriques et

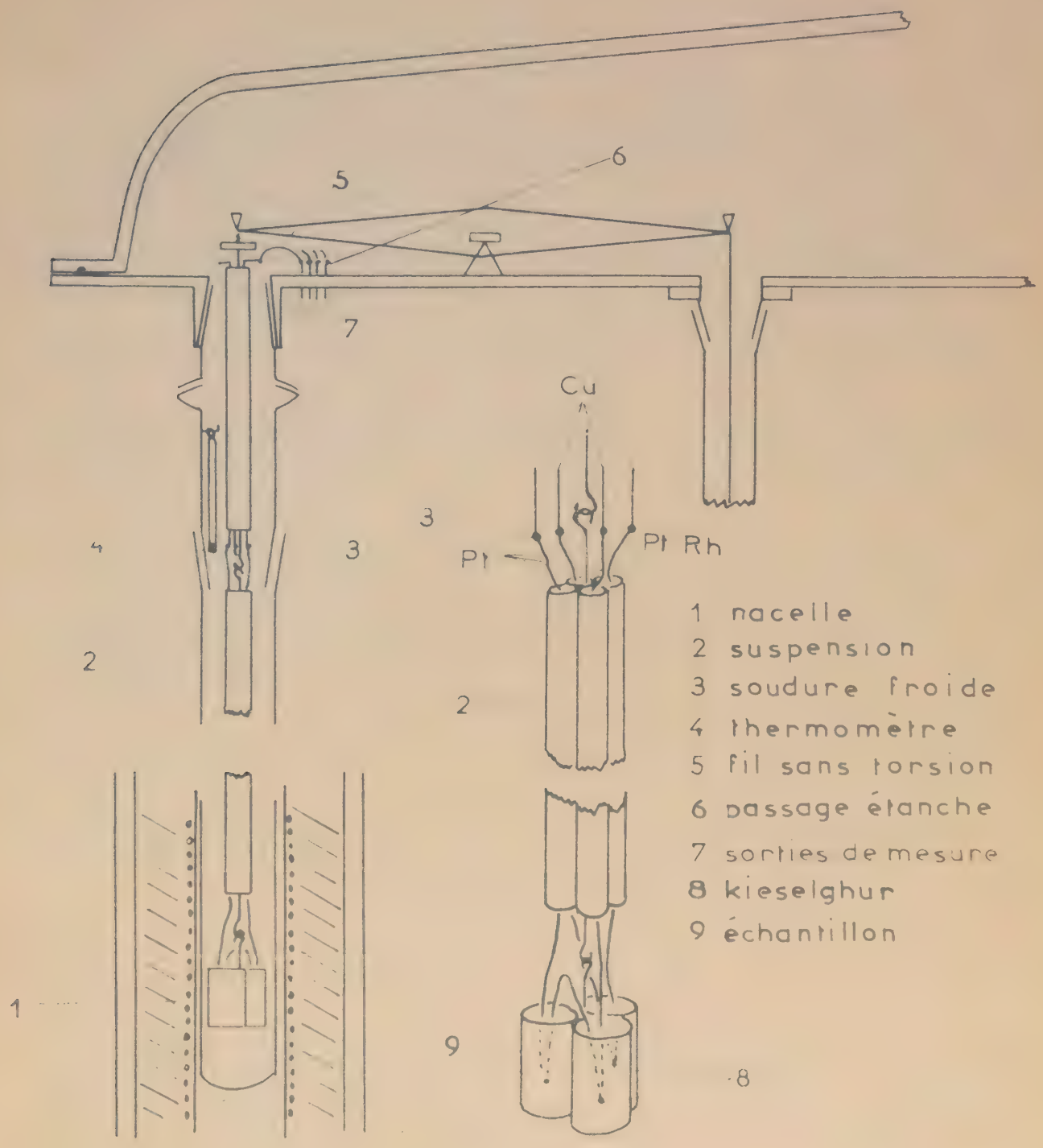


FIGURE 2 – Analyse Thermique Différentielle couplée avec l'Analyse Magnétique (Schéma du montage)

jouant le rôle de bloc d'analyse.

Certaines précautions sont nécessaires. Le choix d'un thermocouple ayant une susceptibilité magnétique négligeable et une sensibilité convenable est délicat. Toutefois le couple platine-platine rhodié à 10 % de rhodium en fil de 1/10 mm est utilisable, car la correction magnétique à apporter est très faible et il est d'ailleurs possible d'en tenir compte. La force électromotrice est peu élevée et sa mesure nécessite l'emploi d'un graphispot de grande sensibilité.

Un thermomètre à mercure placé à l'intérieur du tube-laboratoire à hauteur convenable, permet d'effectuer la correction de soudure froide.

Les sorties de thermocouple sont connectées à des passages étanches par l'intermédiaire de fils sans torsion. L'emploi de fils de suspension de galvanomètre de 0,50 dyne. cm/radian élimine toute influence sur l'équilibre de la balance.

Le four utilisé est celui décrit précédemment. Comme il a déjà été dit, la zone isotherme est réduite et il en résulte des dérivés notables des lignes de base, d'autant moins reproductibles qu'il est difficile de centrer exactement les thermocouples dans leur cavité. Le diamètre intérieur du tube étant de 20 mm et celui de la nacelle de 17 mm , les difficultés de positionnement sont assez sérieuses.

Le chauffage est assuré en alimentant le four par un alternostat entrainé par un moteur. Ce montage, s'il ne permet pas d'obtenir des montées linéaires de température (6°/mn initialement augmentant progressivement jusqu'à 10°/mn) offre beaucoup d'avantages. La montée de température est régulière et parfaitement reproductible. Des refroidissements contrôlés sont également obtenus par inversion du sens de rotation du moteur.

Il s'est avéré facile de mettre en évidence avec ce montage des réactions de décomposition telle la formation de la chaux selon

$$Ca\,CO_3 \longrightarrow Ca\,O + CO_2$$

Des transformations allotropiques de quelques calories. grammes comme celles du carbonate de baryum à 810° et 980°C (23) apparaissent nettement. Dans le cas de la synthèse du tungstate $Co\,WO_4$, les diagrammes d'A T D sont difficilement exploitables. Par contre les enregistrements simultanés d'analyse magnétique se sont révélés aussi bons qu'avec le montage initial et ont apporté des indications précieuses.

Il semble donc que cette technique puisse donner de bons résultats pour la connaissance des réactions entre solides, pourvu qu'elles

soient assez rapides et suffisamment endo ou exothermiques.

IV - PRELEVEUR D'ESSAIS REPRODUCTIBLES .

L'analyse chimique que nous n'avions utilisée initialement que pour vérifier la pureté des produits et contrôler les dosages magnétiques , s'est avérée être la méthode d'étude la plus sûre et la plus fidèle lorsqu'il est devenu évident que la technique magnétique donnait des résultats très aléatoires.

Un procédé de dosage chimique fut donc mis au point pour connaître le taux de réaction exact d'un mélange en cours d'évolution. Il repose sur le dosage du cobalt provenant de l'oxyde CoO non combiné dans le mélange.

Les principaux inconvénients de l'analyse chimique comme méthode d'étude d'une réaction à l'état solide sont évidents. En effet, contrairement à l'analyse magnétique, elle nécessite la destruction du produit , ce qui rend impossible l'étude continue de la réaction. Les courbes cinétiques doivent donc être tracées point par point, ce qui exige une parfaite reproductibilité des essais. S'il est déjà difficile de contrôler la température à 0,5° près, le problème se complique ici car la nature de l'atmosphère doit être aussi exactement possible la même pour tous les chauffages. Nous avons pensé pallier une grande partie de ces inconvénients en construisant un appareil permettant de chauffer plusieurs nacelles dans les mêmes conditions de température et de pression, pendant des temps différents. Une isotherme est donc obtenue en un seul essai.

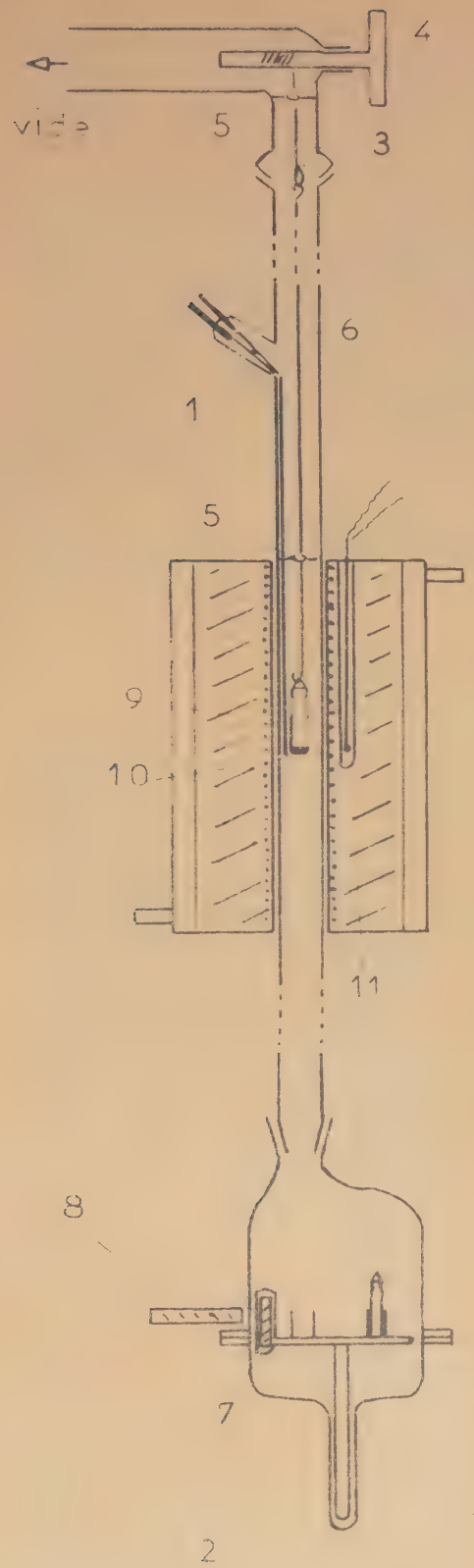
1) Appareil

Il est schématisé figure 3 . Il permet de travailler avec 6 échantillons. Il se compose de deux parties différentes :

- Un grand tube-laboratoire placé au centre d'un four
- Un plateau rotatif portant les 6 nacelles.

A l'intérieur du tube glisse une baguette de quartz terminée par un crochet et suspendue par un fil de platine s'enroulant sur une tige cylindrique de verre. La rotation de celle-ci peut être commandée de l'extérieur par une clé soudée à un rodage conique. Le centrage de la baguette est assuré par deux guides.

A l'extrémité inférieure du tube est fixée par un autre rodage une enveloppe contenant le plateau "porte-nacelles" au fond duquel est



1 tube laboratoire
2 plateau rotatif
3 fil de platine
4 clé-rodage
5 guides
6 baguette de quartz
7 barreau de fer
8 aimant
9 nacelle
10 thermocouple de mesure
11 thermocouple de régulation

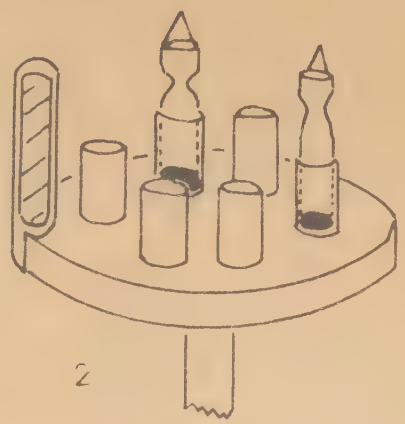


FIGURE 3 — Préleveur d'essais reproductibles
(Schéma du montage)

ménagé un doigt dans lequel pivote l'axe du plateau. Ce plateau comporte des cavités où peuvent se loger jusqu'à six nacelles. Un barreau de fer solidaire du plateau permet de le faire tourner de l'extérieur à l'aide d'un aimant. L'enveloppe est excentrée par rapport au tube laboratoire, de sorte que la baguette de quartz puisse arriver par des rotations successives du plateau à la verticale de chaque nacelle. Ce système permet d'accrocher une nacelle et de l'amener au centre du four préalablement chauffé à la température voulue, sans modifier l'atmosphère de l'enceinte.

Les nacelles sont de forme haute avec un étranglement à la partie supérieure, afin d'éviter les projections lors de la mise en température des échantillons.

2) Régulation et Mesure des Températures

Le tube laboratoire est placé au centre d'un four tubulaire à circulation d'eau, alimenté au moyen d'un alternostat. La régulation est commandée par un thermocouple placé à quelques millimètres des résistances chauffantes. Un enregistreur Philips dont l'index commande un relai, sert de régulateur. L'emploi d'un décaleur d'origine de précision permet la détection de la température sur la sensibilité de 1 m V.

L'enregistrement de la température interne du tube-laboratoire sur une grande sensibilité, au moyen d'un autre enregistreur muni d'un décaleur d'origine identique, a prouvé que la régulation, dans les meilleurs cas, est assurée à $\pm$ 0,15° à 600°C. Mais compte tenu des dérives possibles, surtout au cours d'isothermes de longue durée, il ne faut pas compter sur une telle précision, d'autant plus que la zone isotherme du four est faible, puisque le gradient vertical au centre du four est de 0,5°/mm à 500°. Cependant la hauteur de l'échantillon n'est que de 2 mm et, grâce à un étalonnage préalable le positionnement des nacelles est très précis. Le contrôle de la température est finalement assuré pour toute la durée des essais à $\pm$ 0,5°.

3) Enchaînement des essais

L'appareil étant relié à une installation de vide similaire à celle de la figure 1, chaque nacelle est désorbée 1 heure à 200°C, sous un vide dynamique de 10^{-5} torr environ. Le vide limite obtenu après désorption des six nacelles est de 2.10^{-6} torr. Le vide statique observé après isolement de l'enceinte réactionnelle est de l'ordre de 10^{-5} torr.

Un gaz est introduit à l'aide d'une valve de Fugassi jusqu'à une pression de l'ordre de 10 torr. Notre choix s'est porté sur l'hélium, gaz

inerte , bon conducteur thermique.

Après avoir porté le four à la température voulue, on monte une nacelle à l'intérieur du four au moyen de la clé. L'opération étant rapide, l'échantillon se trouve presque instantanément à la température désirée. Le chauffage terminé, on redescend la nacelle, pour recommencer avec la suivante, en variant à chaque fois le temps de chauffage.

Après six essais analogues, les nacelles sont récupérées et les échantillons soumis à l'analyse chimique.

Remarques :

L'enregistrement en continu de la température parait indispensable pour régler cette dernière avec précision pour chaque nacelle et assurer une reproductibilité parfaite de la température pour les six échantillons.

La constance de l'atmosphère est quelque peu illusoire puisqu'il est facile de mettre en évidence des désorptions de gaz lorsqu'on chauffe les nacelles au dessus de 200°. Toutefois, étant donné les volumes morts , la variation de pression relative due aux gaz désorbés est faible. De plus nous avons vérifié que ceux-ci n'ont pas d'influence notable sur la cinétique. Enfin l'ordre des temps de chauffage est volontairement indifférent, de façon à éviter un effet cumulatif qui pourrait être confondu avec une variation de réactivité des mélanges.

V - TECHNIQUES ANNEXES

1) Gravimétrie

Deux types de balance ont été utilisés pour effectuer des thermogravimétries et des mesures de surface.

a/ La balance EYRAUD déjà décrite.

b/ Une balance McBAIN asservie (24) de sensibilité suffisante (1/100 mg) pour mesurer des surfaces spécifiques faibles par la technique B.E.T. (25). L'emploi du krypton évite les corrections de poussées d'Archimède, la pression de vapeur saturante de ce gaz étant de 1, 8 mm à la température de l'azote liquide.

2) Analyse Radiocristallographique

La diffraction des rayons X a été mise à profit pour déterminer la structure des réactifs et des produits, avant, pendant et après la réac-

tion. Les diagrammes de diffraction de nos échantillons ont été obtenus par la méthode des poudres de Debye-Scherrer selon deux techniques :

- Le montage par réflexion avec un diffractomètre à compteur Geiger-Muller.
- L'enregistrement photographique.

Différentes anticathodes furent utilisées: Cuivre, Fer, Molybdène et cobalt. La meilleure radiation pour nos échantillons est la raie K_α du cobalt qui donne une radiation facile à filtrer, exempte de fluorescence, tout en conservant une précision suffisante aux mesures angulaires.

La technique photographique fut souvent préférée à celle du diffractomètre, car elle permet, par augmentation du temps de pose , de détecter des raies peu intenses. La quantité d'échantillon nécessaire est très faible, et l'emploi de capillaires scellés permet d'opérer facilement à l'abri de l'air. Cette technique a été mise à profit en particulier pour analyser des mélanges issus de trempes effectuées en cours d'essais de micro.ATD , pour lesquelles le poids d'échantillon ne dépassait pas quelques milligrammes.

Pour confirmer certaines hypothèses, des diagrammes de diffraction à haute température ont été effectués dans une chambre photographique Unicam avec monochromateur. Les produits sont scellés dans des capillaires en quartz, et la température est mesurée à faible distance de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple étalonné.

3) Microscopie et Diffraction électronique

La microscopie électronique nous a apporté des renseignements intéressants sur la morphologie des réactifs et de leur mélange, et a permis de comparer la taille moyenne des grains avec celle obtenue par la mesure des surfaces spécifiques.

Cherchant à mettre en évidence l'apparition du produit de la réaction à la surface des réactifs, nous avons également fait appel à la diffraction électronique qui donne des renseignements sur les phases superficielles épaisses de quelque 100° Å .

VI - ANALYSES CHIMIQUES

Elles sont décrites dans l'ordre de leur mise en oeuvre pour la connaissance exacte des produits de départ et du taux de réaction d'un mélange en cours d'évolution.

1) Dosage gravimétrique du tungstène

Ce dosage s'est révélé nécessaire pour préparer des mélanges exactement stoechiométriques, compte tenu de la pureté des réactifs . Le tungstène hexavalent est précipité sous forme de trioxyde par traitement à l'ébullition en milieu chlorhydrique et nitrique concentré, en présence de cinchonine. Le poids du précipité calciné à 700° donne ainsi la pureté de l'oxyde WO_3 (26).

Nous l'avons utilisé aussi pour connaître la composition d'un tungstate de cobalt préparé par précipitation du nitrate de cobalt bivalent par le tungstate de sodium, et destiné à étudier le produit de la réaction.

2) Dosage de l'oxyde de cobalt Co O

La préparation de l'oxyde de cobalt bivalent pur est délicate, car en présence d'oxygène il s'oxyde dès 100°C en Co_3O_4 . Une grande surface spécifique facilite son évolution au moins superficielle vers l'oxyde salin. Trois dosages sont nécessaires pour connaître les teneurs en Co O et Co_3O_4.

a/ Dosage du cobalt total.

Les oxydes Co O et Co_3O_4 sont tous deux solubles dans l'acide chlorhydrique à l'ébullition. Co^{+++} étant réduit en Co^{++} par addition d'iodure de potassium, le cobalt total est alors dosé en milieu ammoniacal par complexométrie à l'aide de l'EDTA M/10 en présence de murexide comme indicateur. Le virage est très visible de l'orangé au violet pourpre. La réaction s'écrit :

$$Co^{++} + H_2Y^{--} \longrightarrow CoY^{--} + 2H^+$$

b/ Dosage de l'oxygène "excédentaire" des oxydes Co O.

Cet oxygène est lié au cobalt trivalent. Il provient donc de l'oxyde salin Co_3O_4 présent comme impureté et de l'oxygène adsorbé à la surface (27). Nous l'avons dosé par la méthode de Bunsen. L'échantillon est chauffé sous atmosphère neutre dans l'acide chlorhydrique et le chlore libéré est recueilli dans de l'iodure de potassium. L'iode issu de l'oxydation de l'iodure est titré avec une solution étalonnée de thiosulfate de sodium.

c/ Séparation des oxydes Co O et Co_3O_4

La méthode a été décrite par YOUNG et SIMPSON (28). Le mélange des deux oxydes est traité pendant 1 heure à l'ébullition par 25 cm^3 d'acide acétique glacial dans un erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant ascen-

dant. Seul l'oxyde Co O est soluble et le cobalt est dosé par EDTA .
A titre de vérification, il est possible également de recueillir, calciner et peser le précipité de Co_3O_4 .

Ce dosage gravimétrique supplémentaire nous a permis d'établir qu'à la précision des mesures près, le pourcentage d'oxyde $Co_3 O_4$ calculé à partir de la proportion d' "oxygène excédentaire" coïncidait assez exactement avec celui trouvé par la méthode de YOUNG et SIMPSON, ce qui exclut l'existence d'une quantité importante d'oxygène adsorbé à la surface de l'oxyde.

3) Dosage de l'oxyde Co O dans un mélange réactionnel.

Comme il sera exposé plus loin (Chapitre III-I), seuls les composés Co O, Co_3O_4, WO_3 et $CoWO_4$ sont présents dans les mélanges réactionnels. La détermination du taux de réaction se ramène donc au dosage de l'oxyde Co O libre, en appliquant la méthode de YOUNG et SIMPSON au mélange réactionnel.

Il s'est avéré en effet que le tungstate de cobalt hydraté ou même chauffé à 1000° est complètement insoluble dans l'acide acétique glacial. Des mélanges témoins contenant de l'oxyde WO_3 ont montré que ce dernier n'avait aucune influence et que l'extraction de l'oxyde Co O est sélective et quantitative à 1 % près environ.

Nous opérons comme pour le mélange des oxydes Co O et Co_3O_4 avec quelques précautions supplémentaires. Après attaque acétique à l'ébullition pendant une heure dans un erlenmeyer à reflux, la solution contenant tout le cobalt extrait est filtrée, le précipité recueilli, lavé avec de l'acide acétique bouillant , puis de l'eau bouillante pour dissoudre l'acétate de cobalt éventuellement présent. Après addition de matière poreuse pour éviter les projections, le filtrat est réduit à environ 5 cm^3 par ébullition prolongée, car un excès d'ions ammonium après neutralisation semble peu favorable à la netteté du virage. L'addition à ce filtrat de 10 cm^3 de solution de chlorure d'ammonium à 10 % a pour but d'éviter la précipitation ultérieure d'hydroxyde de cobalt. Après addition d'ammoniaque, le cobalt est dosé par une solution d'EDTA $^M/_{20}$.

Connaissant la quantité d'oxyde Co O présente avant le traitement thermique, il est alors facile d'en déduire le taux de réaction. Il est nécessaire cependant de tenir compte du pourcentage initial en oxyde Co_3O_4 non extrait par l'acide acétique.

CHAPITRE II

PREPARATION ET PROPRIETES DES REACTIFS ET DU PRODUIT DE LA REACTION

I - ANHYDRIDE TUNGSTIQUE WO_3

1) Morphologie

Le trioxyde WO_3 utilisé est un produit "Prolabo" dont la pureté, contrôlée par dosage du tungstène, est de 99,4 %. C'est une poudre jaune clair dont la densité mesurée dans le benzène a été trouvée égale à 6,84 g/cm^3, valeur quelque peu différente de celle donnée dans les tables, soit 7,15. Cet écart doit correspondre à un certain nombre de lacunes et de dislocations dans le réseau; il peut être aussi causé par un défaut de mouillage des particules par le benzène. En effet les clichés de microscopie électronique font apparaître les cristaux d'anhydride sous forme de plaquettes carrées de 1800 Å de côté et de faible épaisseur. (Appendice. Cliché 3). Il n'est donc pas impossible qu'un collage imparfait des plaquettes entraine une pseudo-porosité qui aurait pour effet d'abaisser la densité.

De plus les plaquettes semblent homodispersées et le diamètre de la sphère de même volume est de l'ordre de 1000 Å. Or la surface de 11 m^2/g déterminée par adsorption de krypton à la température de l'azote liquide correspondrait à un diamètre moyen des particules de 800 Å, en supposant les grains sphériques et non poreux. La porosité est donc faible, sinon nulle.

2) Structure et Polymorphisme

Le cliché de diffraction X obtenu par la méthode Debye-Scherrer, comporte un grand nombre de raies dont les distances interréticulaires correspondent exactement à celles du système orthorhombique données

par la littérature. Selon FOEX (29) cette structure est stable jusqu'à 720°, température à laquelle apparaît la phase quadratique.

Nous avons pu mettre cette transformation en évidence par ATD, le diagramme indiquant à 720° un faible mais net effet endothermique, visible également au refroidissement (Figure 4). Il en est de même pour le pic plus faible apparaissant à 880° et traduisant la deuxième transformation allotropique de l'anhydride (29)(30).

3) Propriétés magnétiques

L'anhydride WO_3 est diamagnétique (31) et n'intervient dans l'analyse magnétique que par une correction s'ajoutant à celle de la nacelle et indépendante de la température.

4) Stabilité

L'anhydride fond à 1472°C (32). Sa température de Tamman est donc de 600°C. Mais dès 700° il commence à se sublimer, ce qui se traduit par une perte de poids visible par gravimétrie et un jaunissement des parois froides du tube-laboratoire.

De nombreux auteurs (33-36) ont étudié les oxydes non stoechiométriques à structure bien particulière apparaissant par chauffage sous vide à haute température. Si nous avons remarqué parfois des variations de couleur dues vraisemblablement à des pertes d'oxygène, nous n'avons jamais pu mettre en évidence par diffraction X , la formation d'un autre oxyde que WO_3 dans nos conditions opératoires.

II - OXYDE DE COBALT Co O

1) Préparation

La préparation d'un oxyde Co O pur, ayant une texture et un comportement magnétique satisfaisants est assez difficile. Nous avons essayé de l'obtenir par décomposition du carbonate et de l'hydroxyde de cobalt bivalent, ainsi qu'à partir de l'oxyde salin Co_3O_4 .

Les oxydes ainsi préparés ont des propriétés différentes qui sont fonction de leur surface. En effet en présence d'oxygène ils se transforment immédiatement en oxyde Co_3O_4 dès 100°, et il s'avère que même à la température ordinaire, la teneur en oxyde salin d'un échantillon d'oxyde Co O laissé à l'air, ayant 15 m^2/g de surface spécifique, peut augmenter de 9 à 15 % en trois mois. Il est donc nécessaire de préparer et de maintenir cons-

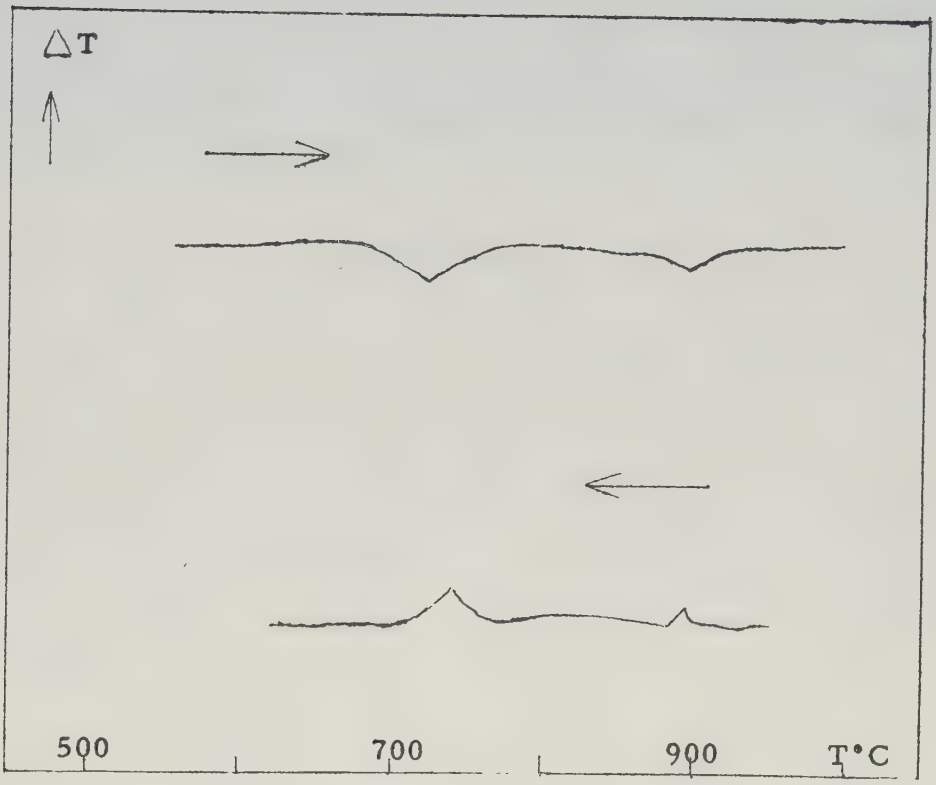


Figure 4 - Analyse thermique différentielle- WO_3

tamment ce solide sous atmosphère inerte pour lui conserver une composition constante.

Le tableau A donne les principales caractéristiques de quatre échantillons d'oxyde utilisés. Le premier (I) est obtenu par décomposition de l'oxyde salin à 830° sous un vide de 10^{-1} mm de mercure. A partir de carbonate hydraté préparé par précipitation d'une solution de nitrate de cobalt par une solution de bicarbonate de sodium saturée de gaz carbonique, trois autres oxydes ont été obtenus, par chauffage respectivement sous Argon à 480° (II), ou 400° (III) et à 430° sous azote (IV).

TABLEAU A

Oxyde N°	I	II	III	IV
T préparation °C	830	480	400	430
% CoO	98,1	97,2	96,6	84,4
% Co_3O_4	ε	1,4	1,7	14,4
S m^2/g	0,4	1,7	7	15
Diamètre moyen des : μ particules calculé (1) : Å	2,35 23.500	0,55 5.500	0,13 1.300	0,6 600
Diam. moyen des particules observé (2) Å		4.000	750	

(1) : Calculé à partir de la surface spécifique
(2) : Observé au microscope électronique.

Pour chaque oxyde, le bilan est de 100 % , une fois ajouté le pourcentage d'impuretés comme l'eau et le sodium.

La comparaison des lignes 4 et 5 fait apparaître nettement que la teneur en oxyde salin augmente avec l'état de division de l'oxyde Co O , fait déjà observé par SILVENT (37) pour l'oxyde de nickel.

2) Structure

L'oxyde de cobalt cristallise dans le système cubique faces centrées. Le paramètre cristallin d'oxydes préparés dans des conditions analogues est a = 4,2596 ± 0,0004 Å selon GLEITZER (38).Les clichés de diffraction X des différents oxydes que nous avons préparés permettent de déduire pour a des valeurs comprises entre 4,261 et 4,253 ; l'accord est donc acceptable.

Les diagrammes d'ATD obtenus sur l'oxyde Co O n'indiquent aucune transformation structurale (Chapitre III - III).

La densité trouvée égale à 6,46 g/cm^3, est en excellent accord avec les tables.

3) Propriétés magnétiques

Les valeurs de la susceptibilité à 20°, bien que variant suivant le mode de préparation et les gaz adsorbés sur le produit, sont en accord avec celles données par TROMBE (39) ainsi que TCHETCHERNIKOV et KOLTCHENKO (40). Les différents échantillons d'oxyde Co O sont paramagnétiques et suivent une loi de Curie-Weiss pour des températures supérieures à 475° K. Toutefois des différences notables apparaissent en cours de chauffage. (Figure 5).

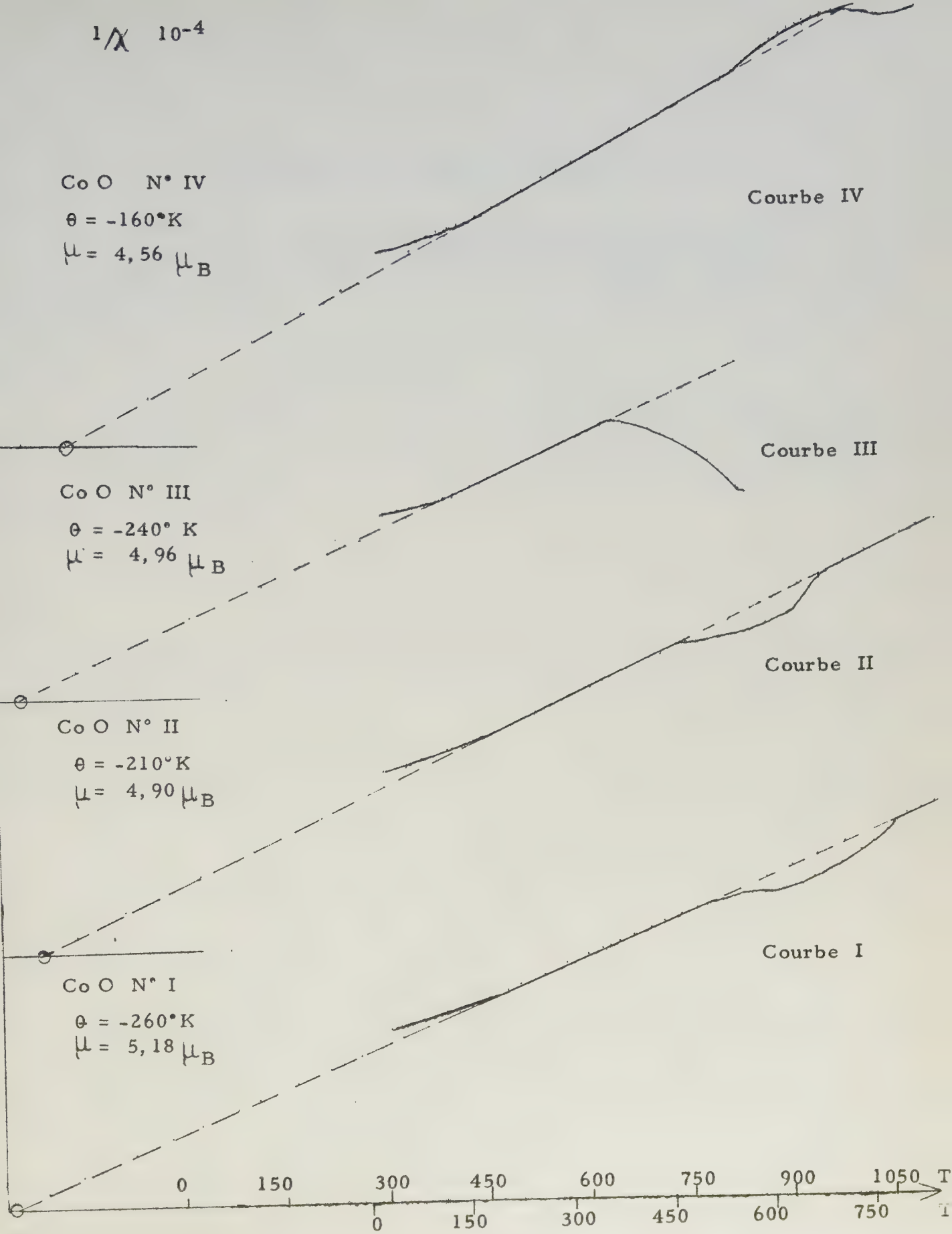
Pour l'oxyde I , sous 10mm d'Hélium, apparaît une anomalie peu reproductible dans la courbe représentant les variations de $1/\chi$ en fonction de T , dans un domaine compris entre 475 et 800°C (Courbe I).

Il en est de même pour l'oxyde II (Courbe II) pour une température comprise entre 450 et 650°C. A des températures supérieures, la courbe rejoint la droite de Curie-Weiss initiale. La constante de Curie correspond à un moment $\mu = 4,90\ \mu_B$ en bon accord avec la littérature (39).

Toutefois sous 10torr d'anhydride carbonique aucune anomalie n'apparaît sur la droite de Curie-Weiss jusqu'à 1000° C.

L'oxyde III est inutilisable pour l'étude magnétique de la synthèse du tungstate de cobalt, car du cobalt métallique se forme en quantité importante des 360°C sous 10torr d'hélium (Courbe III).

En ce qui concerne l'oxyde IV , la présence d'oxyde salin fausse peu les mesures, et il reste stable jusqu'à 600°C comme le montre la courbe IV. A partir de cette température, la loi de Curie-Weiss n'est plus applicable.


1/χ 10-4
Co O N° IV
θ = -160°K
μ = 4,56 μB
Courbe IV
Co O N° III
θ = -240° K
μ = 4,96 μB
Courbe III
Co O N° II
θ = -210°K
μ = 4,90 μB
Courbe II
Co O N° I
θ = -260°K
μ = 5,18 μB
Courbe I
0
150
300
450
600
750
900
1050
T
0
150
300
450
600
750
T

Cobalt : 1/χ = f (T)

III - TUNGSTATE DE COBALT $Co\,WO_4$.

Comme cela sera précisé plus loin, les oxydes de cobalt et de tungstène se combinent par chauffage en tungstate $CoWO_4$. Il s'est donc avéré nécessaire de préparer ce produit à l'état pur et d'étudier certaines de ses propriétés.

1) Préparation

Nous l'avons préparé en précipitant une solution aqueuse de nitrate de cobalt par une solution de tungstate de sodium. Deux tungstates ont été obtenus en partant d'un excès, puis d'un défaut de sel de cobalt par rapport au tungstate de sodium. L'analyse chimique des deux produits a donné la composition suivante :

Avec excès de WO_4^{--} : $Co\,O - 1,06\,WO_3 - 1,98\,H_2O$

Avec excès de Co^{++} : $Co\,O - 1,03\,WO_3 - 1,66\,H_2O$

Seul apparaît donc le monotungstate de cobalt hydraté quelles que soient les concentrations des réactifs, ce qui exclut la présence en quantités importantes de para ou méta tungstates de la forme $3\,MeO,\ 7\,WO_3$, $x\,H_2O$ et $MeO,\ 4\,WO_3$, $x\,H_2O$ où Me représente un métal alcalin, alcalino-terreux ou de transition (41).

Les hydrates, de couleur violette, ont ensuite été calcinés à 500° sous courant d'azote pendant 5 heures. Les solides obtenus sont homogène et d'un bleu soutenu. Une thermogravimétrie sous vide montre que le tungstate ne subit plus après ce traitement que de très faibles pertes de poids.

Sa densité a été trouvée égale à 7,59 g/cm^3. CHAPOVALOVA (42) donne 7,48 pour un produit calciné 24 heures à 1000°. La densité théorique étant de 7,71, l'accord est satisfaisant.

2) Structure

La structure de $CoWO_4$ est du type monoclinique (43) (44). Les diagrammes de diffraction X obtenus, correspondent aux distances interréticulaires calculées d'après les paramètres de la maille indiqués par CHAPOVALOVA, MIKHAILOVA et GUERASSIMOV (42) comme le montre le tableau suivant .

TABLEAU B

d. calculée	d. observée	I obs.	h k l	d calc.	d obs.	I obs	h k l
5,69	5,69	f	010	1,896	1,892	t f	030
4,66	4,68	M	100	1,874	1,865	f	022
3,747	3,73	F	011	1,803	1,802	f	220
3,605	3,609	M	110	1,757	1,753	f	130
2,920	2,918	F	111	1,739	1,733	f	122
2,845	2,841	f	020	1,695	1,694	M	221
2,470	2,466	M	021	1,593	1,585	t f	013
2,428	2,426	f	120	1,499	1,499	M	310
2,330	2,333	f	200	1,460	1,456	t f	222
2,182	2,181	M	121	1,434	1,432	M	023
2,049	2,041	f	112	1,363	1,366	f	320
1,979	1,979	f	211	1,315	1,311	t f	(321 (213

L'analyse thermique différentielle du tungstate de cobalt anhydre n'indique aucune transformation (Fig. 6) . Ainsi il n'a pas été possible de mettre nettement en évidence un effet thermique vers 700°C, température devant correspondre à une modification de chaleur spécifique indiquée par YAKOVLEVA et RESUKHINA (45).

3) Propriétés Magnétiques

La figure 7 représente nos résultats expérimentaux. La valeur de la susceptibilité mesurée à 20° a été trouvée égale à $32,5 \cdot 10^{-6}$ u. cgs. Elle diminue quand la température augmente en suivant une première loi de Curie-Weis $\chi = \frac{C}{T-\theta}$ jusqu'à 500°C, où $\theta = 5°K$ et $C = 0,00976$, en bon accord avec les résultats de CHAPOVALOVA et BELOVA (46) qui indiquent $\theta = 9,57°K$ et $C = 0,00963$.

Au delà de 500°C, la courbe représentant $1/\chi$ en fonction de T donne une deuxième droite de Curie-Weiss. Comme 500°C est la température de calcination du tungstate, il est vraisemblable que la variation de la pente de la droite est due à une meilleure cristallisation du tungstate , une disparition des lacunes, ce qui amène de légères modifications dans l'environnement des ions et entraîne des perturbations sur la valeur de la susceptibilité.

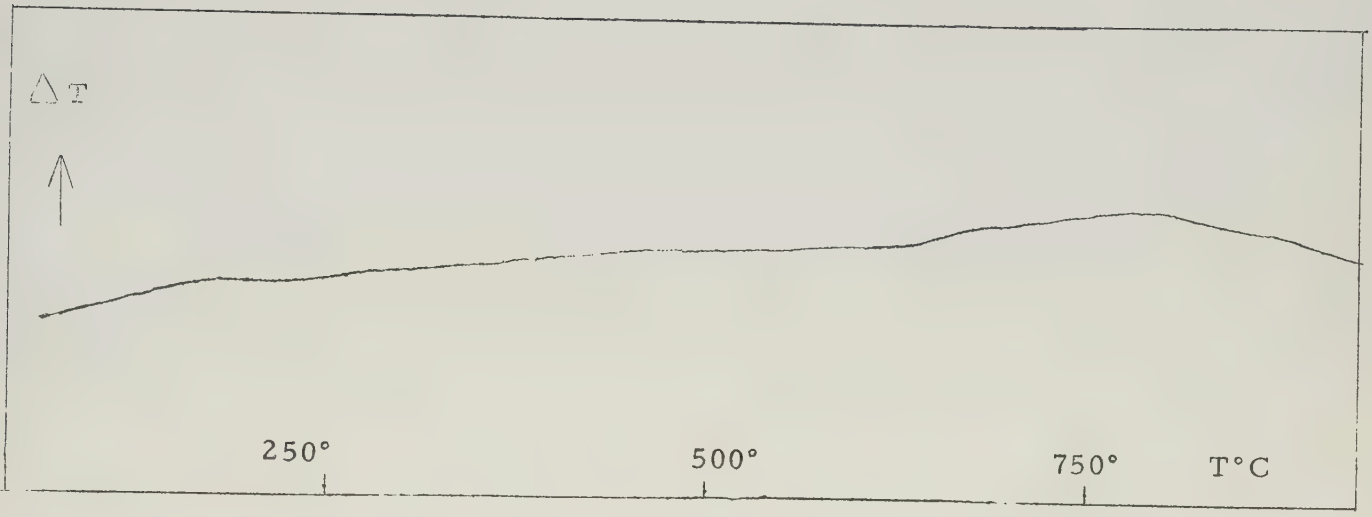
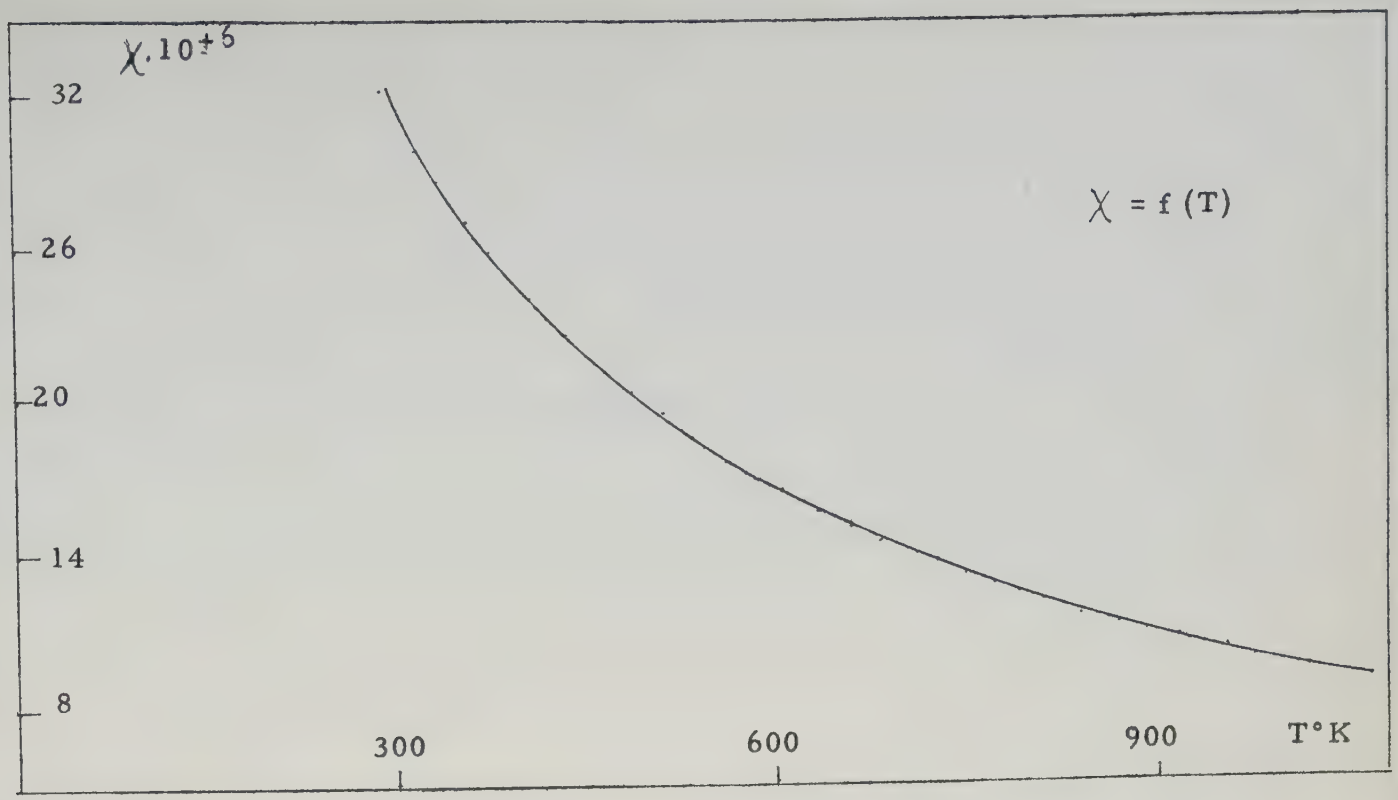


Figure 6 - Analyse Thermique Différentielle - $CoWO_4$



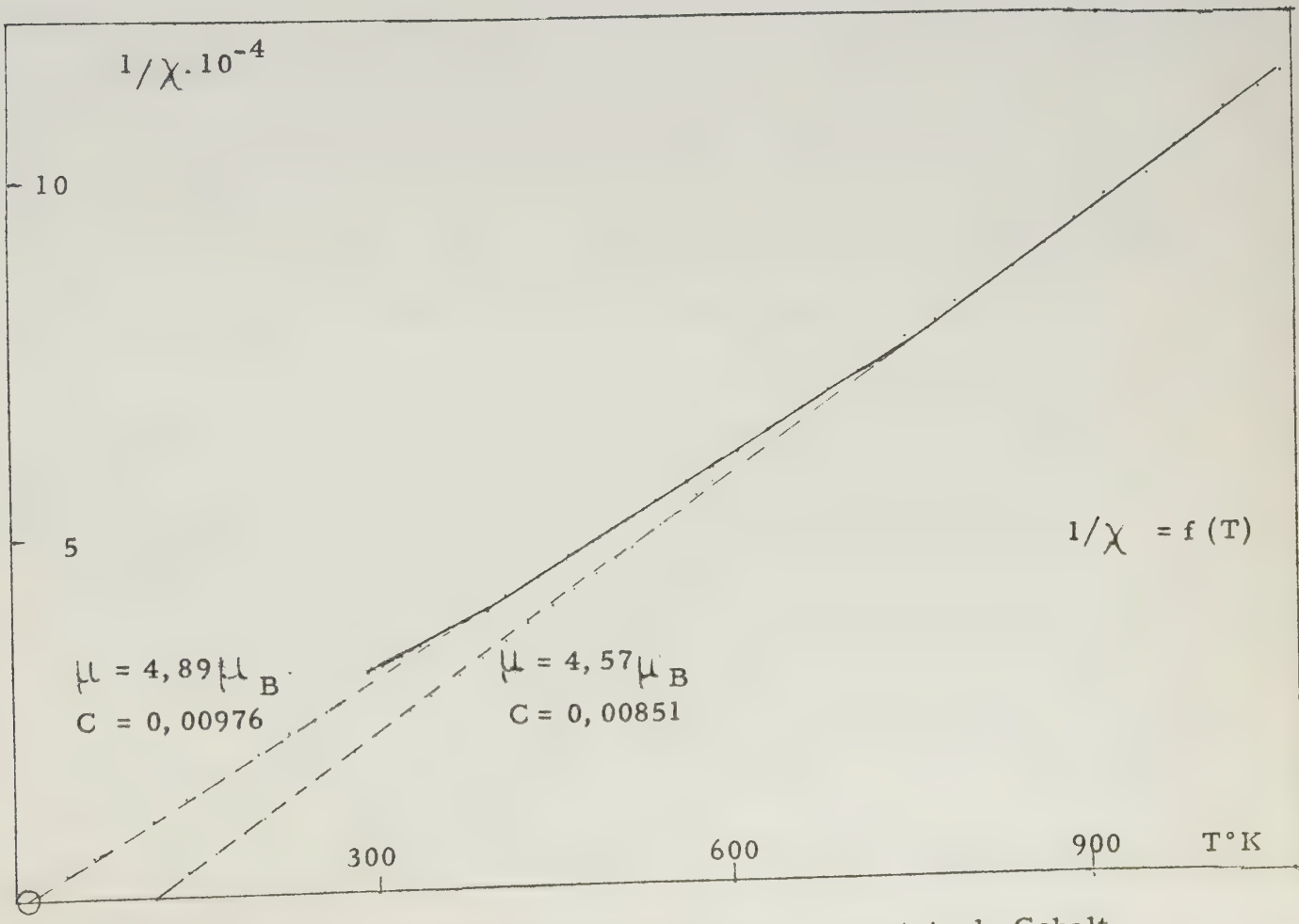


Figure 7 - Susceptibilité magnétique du tungstate de Cobalt

CHAPITRE III

ETUDE DE LA SYNTHESE DU TUNGSTATE DE COBALT

Les mécanismes et la cinétique d'une réaction entre deux solides dépendent des propriétés de chacun des réactifs et de la grandeur de leur surface de contact. C'est cette influence qui fait l'objet du présent chapitre dans lequel , outre la définition du produit de la réaction, sont plus spécialement étudiés les paramètres suivants :

- Surface de contact entre les réactifs
- Surface initiale de l'oxyde de cobalt
- Température
- Influence d'une première germination sur la réactivité des mélanges

I - ETUDE DU PRODUIT DE LA REACTION.

Les oxydes de cobalt et de tungstène, maintenus dans une atmosphère exempte d'oxygène, se combinent dès 425°C et la réaction se traduit visuellement par un changement de couleur du brun au bleu.

La nature exacte du produit formé a été déterminée par radiocristallographie et analyse chimique. Des diagrammes de diffraction X ont été obtenus à partir de mélanges équimoléculaires chauffés respectivement à 600 - 760 - 830 - 1000°C, températures correspondant à des points particuliers des courbes d' ATD , et refroidis sous une atmosphère neutre. Par cette méthode nous n'avons pu détecter d'autres solides que les oxydes de départ et le tungstate de cobalt anhydre précédemment décrit (Cf. Chapitre II. III).

Il en est de même pour un mélange contenant un excès de WO_3 par rapport à Co O , ce qui est un argument infirmant l'hypothèse de la formation éventuelle de para ou métatungstate.

L'analyse chimique confirme ces résultats. Une attaque acétique du mélange stoechiométrique trempé à 770° permet l'extraction et le dosage de

l'oxyde Co O libre. Le résidu est traité par l'ammoniaque qui dissout l'anhydride WO_3 non combiné. Dans ces conditions, le tungstate Co WO_4 reste en effet presque entièrement insoluble, à 1 ou 2 % près. Le dosage du tungstène dans le filtrat donne avec une bonne précision la proportion d'anhydride resté libre . Ces deux analyses permettent de montrer que le tungstate contient , à 5 % près , des quantités stoechiométriques de cobalt et de tungstène . La présence éventuelle de para ou métatungstate est de ce fait écartée.

La réaction à l'état solide entre les oxydes Co O et WO_3 conduit donc toujours à la formation du tungstate Co WO_4. Ceci n'est guère surprenant car le diagramme Co-W-O à 1000° ne comporte effectivement qu'une phase ternaire (47) .

Remarque: La présence d'oxyde salin dans l'oxyde Co O , si elle gêne les processus d'interface, n'amène aucun changement quant à la nature du produit de réaction, car l'analyse thermique différentielle prouve que le $Co_3 O_4$ ne réagit avec l'anhydride WO_3 qu'après sa décomposition en monoxyde Co O.

II - PREPARATION ET ETUDE DES MELANGES REACTIONNELS

1) Techniques de broyage

La surface de contact entre les solides étant le premier facteur cinétique gouvernant leur réaction , le broyage préalable joue évidemment un rôle important, et le mélange obtenu est d'autant plus réactif que le temps de broyage est plus long.

Deux types d'appareil ont été utilisés dans ce but ; un broyeur en agate type "Pulvérisette" dont l'efficacité a été soulignée par de nombreux auteurs dont NAESER et SCHOLZ (48) et un broyeur à boulets dans lequel l'addition d'éther jusqu'à consistance pâteuse a pour effet d'accroître l'efficacité de l'opération. Les temps de broyage choisis ont été 1, 3, 8 et 20 heures.

Les quatre oxydes de cobalt précédemment décrits ont été mélangés avec le même anhydride tungstique, de telle sorte que l'on ait des quantités stoechiométriques de cobalt et de tungstène. Le broyeur en agate a servi à préparer les mélanges I, II et IV et le broyeur à boulets le mélange III afin de mieux distinguer l'effet de mélange de l'effet du broyage des grains très faible dans ce cas là .

TABLEAU C

Mélange	S spéc m^2/g WO_3	S spéc m^2/g Co O	Broyeur type
I	11	0,4	Pulvérisette
II	11	1,7	Pulvérisette
III	11	7	A Boulets
IV	11	15	Pulvérisette

2) Aspect microscopique des mélanges

a/ Cas du broyeur "Pulvérisette"

Les clichés obtenus avec le mélange II (Appendice. Clichés 2-3-→ 8) montrent clairement l'efficacité du broyage. En effet la taille des particules diminue rapidement et devient uniforme, l'homogénéité du mélange augmentant avec la durée du traitement. Dans le produit broyé 20 heures, il est difficile de retrouver l'aspect des constituants initiaux ; les grains d'oxyde Co O semblent s'incruster dans les feuillets de WO_3 .

b/ Cas du broyeur à boulets

La microscopie électronique indique nettement que ce broyeur est beaucoup moins efficace (Appendice : Clichés I -3-4) . Le contact entre solides reste médiocre à l'issue d'essais de même durée que ceux effectués avec la "Pulvérisette". En effet, le mélange III , broyé 20 heures , se présente comme un agglomérat des deux constituants initiaux, leur granulométrie restant du même ordre.

3) Influence du broyage sur la réactivité des mélanges

Les mélanges II broyés pendant des temps différents ont été chauffés à 550°C sous une pression de 10 torr. d'hélium afin de comparer leur réactivité. Les courbes isothermes obtenues sont reproduites sur la figure 8 .

La courbe 1 montre qu'un temps de broyage d'une heure est insuffisant pour assurer un contact intergranulaire assez intime et la réactivité est presque nulle.

Au bout de 3 et 8 heures,(courbes 2 et 3), les réactivités sont proches et semblent tendre vers un maximum.

Enfin, la courbe correspondant au temps de 20 heures a une allure différente, attribuable à la présence de tungstate Co WO_4 à l'interface Co O - WO_3 , comme nous le démontrons dans les paragraphes suivants.

4) Présence de tungstate dans les produits broyés

Nous n'avons pu mettre directement en évidence la présence de Co WO_4 à l'interface réactionnelle.

Il n'est possible de déceler par diffraction électronique que la phase WO_3 , ce qui confirme d'ailleurs l'hypothèse de l'enrobage des grains de Co O par les feuillets d'anhydride WO_3 au cours du broyage. La réaction s'amorçant aux points de contact des deux oxydes, il n'est pas très étonnant que la phase tungstate n'apparaisse pas.

Dans ces conditions, le recours à des techniques indirectes a été nécessaire.

L'analyse magnétique donne toujours un pourcentage initial de Co WO_4 compris entre 2 et 5 %.

L'analyse chimique l'a confirmé à la suite de deux séries d'essais.

a/ L'extraction par l'acide acétique glacial et le dosage de l'oxygène excédentaire nous donnent les pourcentages de Co O et de Co_3O_4 présents dans le mélange. L'addition de ces deux pourcentages devrait conduire à la quantité totale de cobalt introduite initialement. Or un déficit de l'ordre de 3 % est toujours observé, la différence ne pouvant être attribuée qu'à du tungstate, seul produit de la réaction.

b/ Une attaque chlorhydrique à l'ébullition dissout totalement les oxydes Co O et Co_3O_4 , et partiellement le tungstate , WO_3 restant insoluble. Le résidu est recueilli et filtré. Son poids correspond à l'anhydride WO_3 et au tungstate non dissout.

Si m_1 désigne la masse initiale de l'échantillon , x, y et z les fractions molaires de Co O , WO_3 et Co WO_4 , on peut écrire, compte tenu du fait que les oxydes Co O et WO_3 sont en quantités équivalentes :

1) $m_1 = 75\,x + 232\,y + 307\,z$

2) $x = y$

Si α est le pourcentage de tungstate soluble dans l'acide chlorhydrique, le dosage complexométrique du cobalt permet d'obtenir la fraction de cobalt extraite : n .

3) $n = x + \alpha\,z$

Enfin, la masse m_2 du résidu non solubilisé s'écrit :

4) $m_2 = 232\,y + 307\,(1-\alpha)\,z$

La résolution de ce système de quatre équations, donne un pourcentage de tungstate de 5 % . La précision à attendre sur ce type de dosage n'est certes pas grande, mais la présence de $CoWO_4$ est clairement démontrée au moins qualitativement.

Remarque : La diffraction des rayons X n'a donné aucune confirmation. Même en augmentant par traitement chimique la concentration en phase tungstate jusqu'à 50 % , il n'est pas possible de déceler la raie 100 de son diagramme. Le $CoWO_4$ doit donc exister sous forme amorphe.

5) Influence du tungstate formé sur la réaction.

L'échauffement dû au broyage est un fait expérimental observé ici (49). La température moyenne atteinte dans le mortier ne préjuge en rien des températures locales vraisemblablement assez élevées pour que la phase tungstate commence à se former à l'interface des deux oxydes. Sa présence en quantité importante gêne la diffusion ultérieure des réactifs, la mobilité des espèces diffusantes étant réduite.

Pourquoi dans le cas de la courbe 4 , le taux de réaction atteint-il une valeur supérieure à celle observée sur la courbe 3 de la figure 8 ? Il semble que le broyage prolongé favorise l'apparition d'un nombre de germes relativement important qui finit par compenser et au delà l'inhibition due à la diffusion.

Afin de mettre en évidence le rôle du tungstate et vérifier l'hypothèse avancée, nous avons broyé à nouveau le même mélange après addition de 10 % de tungstate. La réaction observée alors à 500°C présente des caractères cinétiques assez différents, comme le montre la figure 9 .

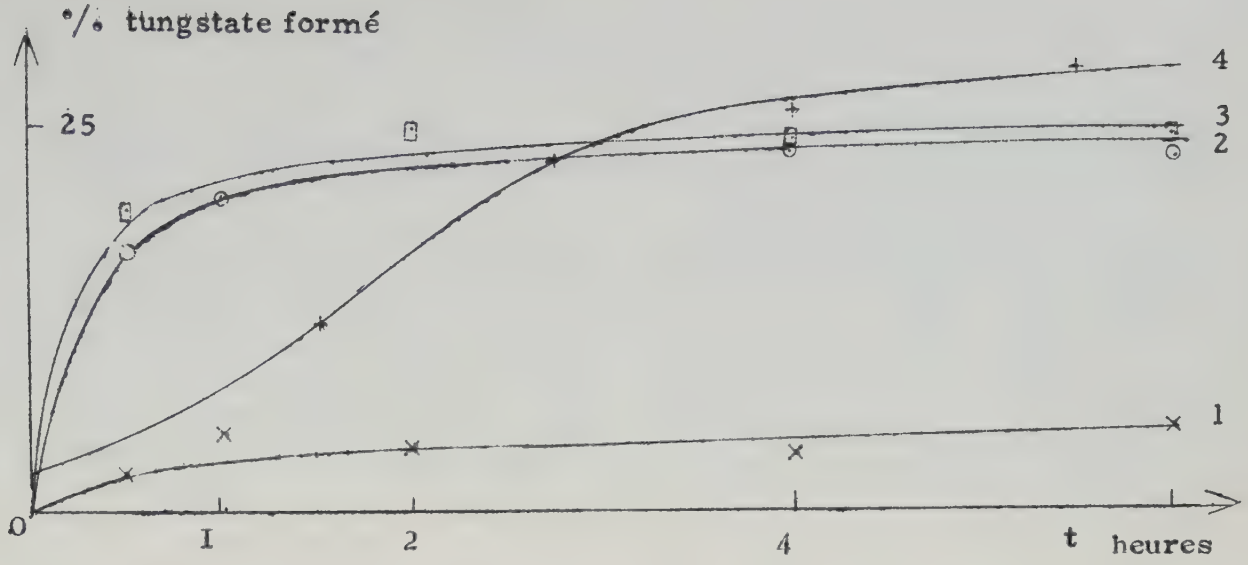


Figure 8 - Influence du temps de broyage
Mélange II - 550°C $p_{Hélium}$ = 10 torr

1: 1 h de broyage
2: 3 -
3: 8 -
4: 20 -

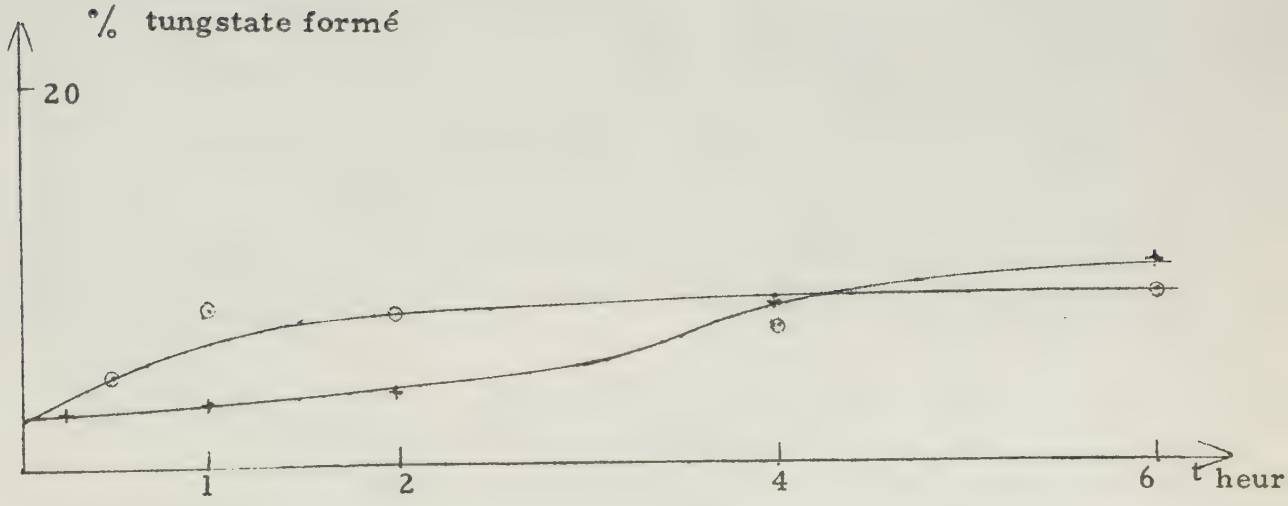


Figure 9 - Isotherme 500°C $p_{Hélium}$ = 10 torr

+ Mélange II

⊙ Mélange II + 10 °/₀ Co WO_4

L'allure autocatalytique a disparu , mais le taux final de réaction reste identique.

Il semble donc bien que l'augmentation de la réactivité soit attribuable au plus grand nombre de germes et non pas à un changement de leur vitesse de croissance. Les cinétiques des évolutions représentées par les courbes 1, 2 et 3 de la figure 8 seraient régies par la diffusion des réactifs, alors que pour la courbe "autocatalytique" 4 , la vitesse de germination jouerait initialement le rôle d'étape déterminante, la vitesse de diffusion à travers la couche de produit ne reprenant son caractère prédominant que par la suite.

III - ETUDE DE LA REACTION EN MONTEE LINEAIRE DE TEMPERATURE.

1) Mise en évidence des phénomènes thermiques par analyse thermique différentielle.

a/ Phénomènes Principaux

La figure 10 reproduit les diagrammes d'A T D obtenus pour les quatre mélanges.

- Un premier effet endothermique entre 100 et 150° dont l'importance augmente avec la surface de Co O est attribuable à la désorption.
- Le début de la réaction exothermique se situe toujours vers 425°C , température qui apparaît donc nécessaire pour donner aux ions une mobilité suffisante. Selon les mélanges , l'effet exothermique s'amplifie plus ou moins, et la position du pic principal correspondant au maximum de la vitesse de réaction, est fonction de la surface initiale de l'oxyde Co O. La température de ce maximum diminue lorsque la surface augmente, comme l'indique le tableau D.

TABLEAU D

Mélange	I	II	III	IV
S Co O m^2/g	0,4	1,7	7	15
T du maximum	770	670	590	540

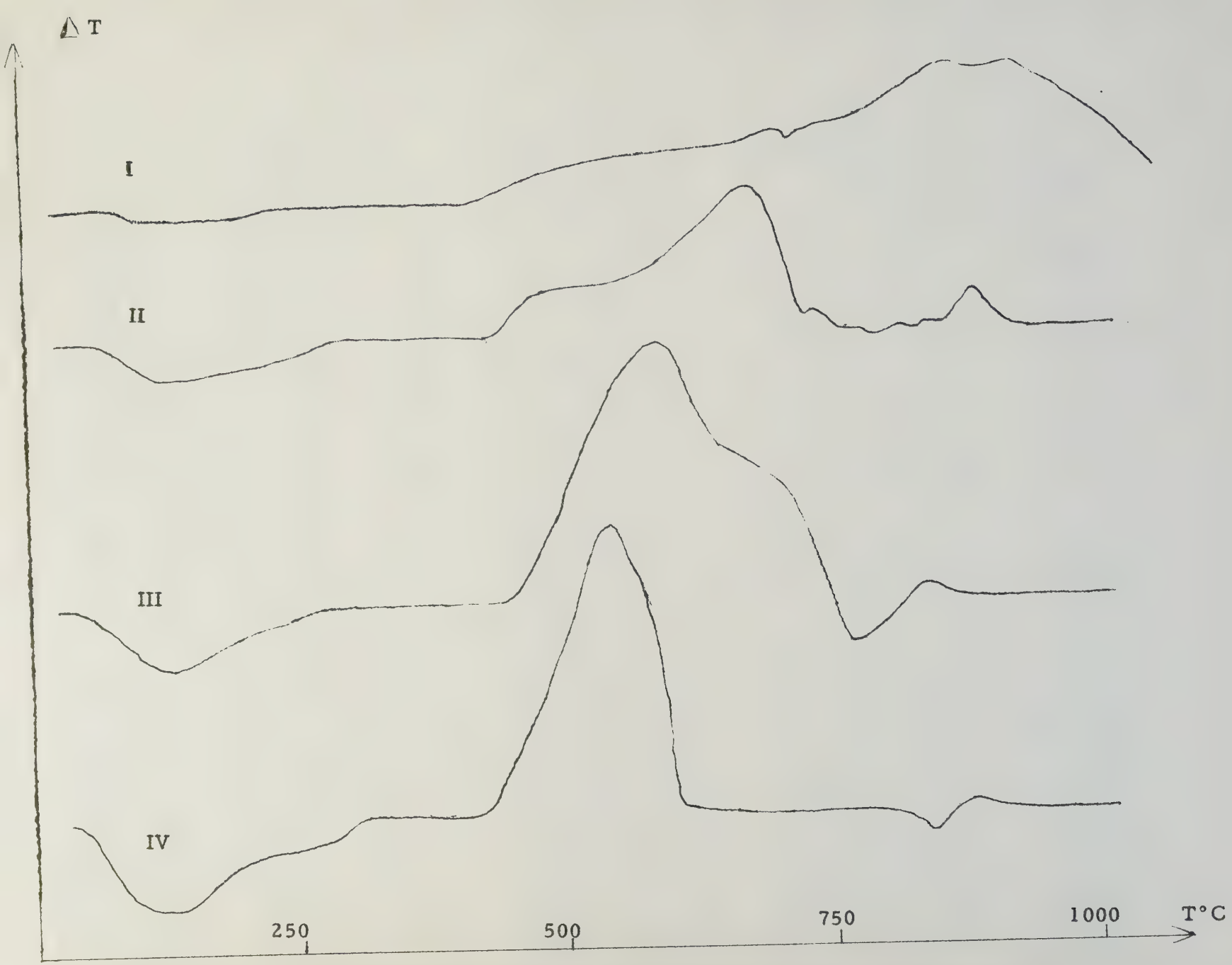


Figure 10 - Analyse Thermique Différentielle effectuée sur les mélanges I, II, III et IV

Ceci paraît logique, étant donné qu'une plus grande dispersio permet un meilleur contact intergranulaire, et en définitive une plus grande interface réactionnelle. De plus, l'état de division doit augmenter le nombre de défauts superficiels favorables à la formation de germes et à la diffusion des réactifs.

- La réaction se produit en plusieurs étapes comme le montre en particulier la courbe II . Après un premier épaulement correspondant vraisemblablement à une réaction limitée à la surface de contact des grains l'effet thermique principal est attribuable à un processus de diffusion intergranulaire à travers les premières couches, d'autant plus important que la dispersion est plus grande. Pour les grains les plus gros, les pics sont en effet plus étalés et d'intensité moindre. La diffusion en volume semble respo sable de la troisième étape de la réaction. Un effet exothermique inexistant sur les courbes III et IV devient net sur la courbe II à 880° et très impor tant sur la courbe I à partir de 800° environ.

Pour confirmer cette hypothèse un échantillon du mélange II a été trempé à 770°, puis broyé de nouveau pendant deux heures, de façon à renouveler l'interface réactionnelle et remplacer la diffusion en volume par un processus de diffusion intergranulaire. La figure 11 représentant la cou be d'A T D effectuée après ce traitement montre effectivement que le dernier pic se situe à 700° au lieu de 880°. S'il s'agissait d'une réaction d'un compo intermédiaire, son seuil serait normalement inchangé par cette opération mécanique. D'ailleurs l'analyse chimique a démontré l'absence d'un tel composé à cette température (Cf. Chapitre III. I) .

b/ Phénomènes Secondaires

Les autres pics doivent être attribués à des phénomènes secondaires.

- L'effet endothermique apparaissant entre 720 et 730° sur les courbes I et II est faible, mais net et reproductible ; il en est de même du pic à 880° sur la courbe I . Ils sont liés tous deux aux transformations structurales de WO_3 (Cf. fig. 4) , et sont visibles à ces températures dans les seuls mélanges où il reste assez d'anhydride non combiné.

- Le pic endothermique situé entre 770° et 840°C sur les courbes II, III et IV est peu reproductible et doit être attribué à l'oxyde Co O . En effet cet oxyde seul, et en particulier l'oxyde IV , produit dans les mêmes conditions un effet analogue. La présence de Co_3O_4 dans chacun des oxydes de départ et la grande affinité des échantillons pour l'oxygène

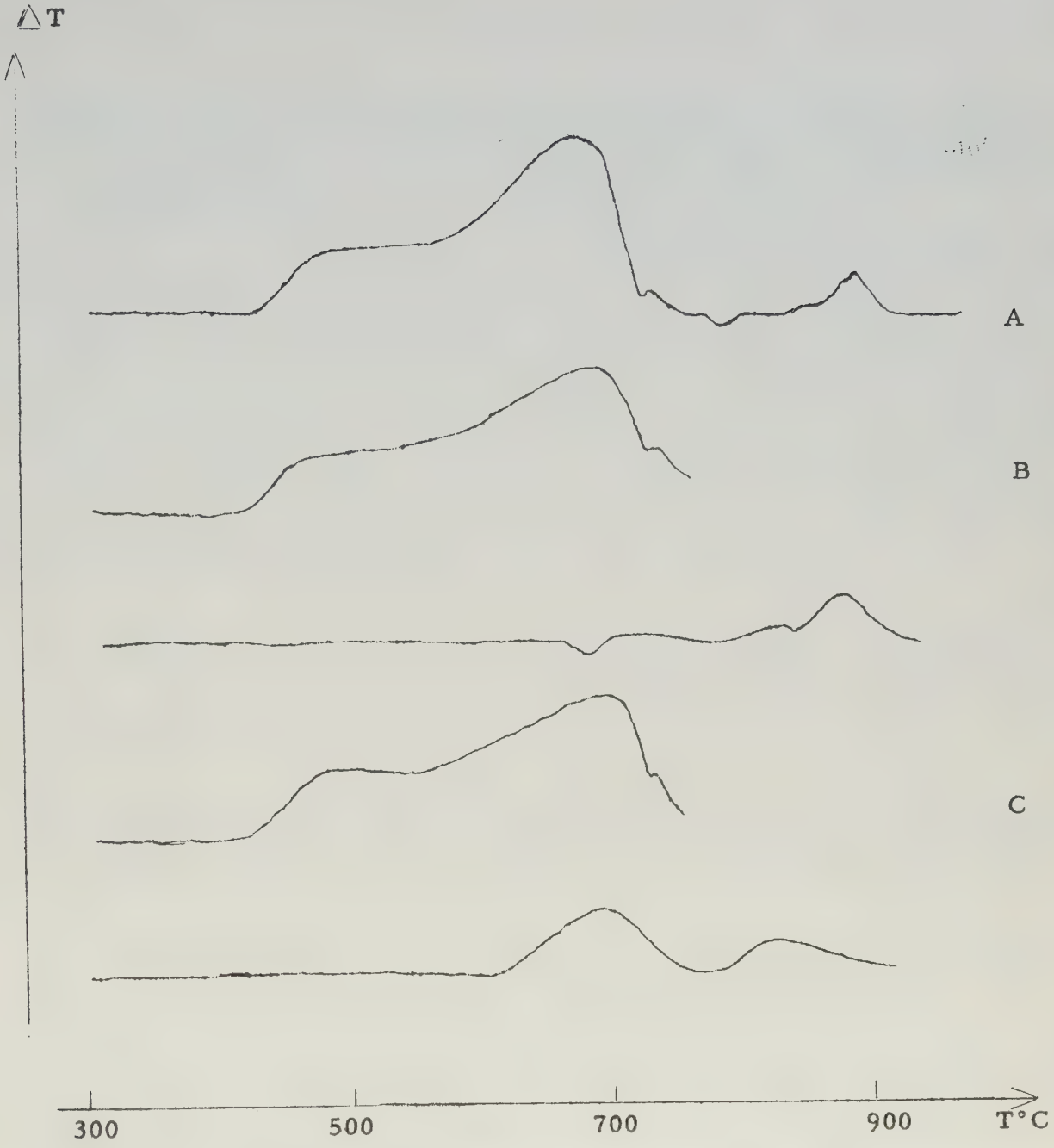


Figure 11 - Analyse Thermique Différentielle effectuée sur le mélange II

A : ATD normale

B -produit trempé à 770°
-rechauffé après 6 heures à l'air

C - produit trempé à 770°
- broyé pendant 2 heures

présent à l'état de traces dans l'appareil pendant le chauffage, amènent à attribuer ce pic à la décomposition de l'oxyde Co_3O_4 en oxyde Co O , à une température dépendant de la tension de vapeur d'oxygène dans l'appareil, ce qui est conforme aux données de la littérature (50-52).

En effet, ce pic se retrouve à 920° pour un mélange de Co_3O_4 et WO_3 préparé dans des conditions analogues. Il se manifeste très nettement entre 860 et 880° lorsque le gaz de balayage contient environ 2 % d'oxygène. Il se situe plus généralement dans nos conditions expérimentales entre 770° et 840°. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué l'analyse radiocristallographique d'échantillons trempés avant et après 830°, température où ce pic apparaît dans l'appareil de micro-analyse thermique différentielle, le gaz de balayage étant de l'Argon U . L'échantillon trempé avant le pic contient effectivement une faible quantité d'oxyde salin Co_3O_4 , alors que pour le deuxième échantillon les raies correspondantes ont disparu . Ainsi l'hypothèse de la décomposition de Co_3O_4 est bien étayée.

L'oxyde Co O issu de cette décomposition doit être, selon les conceptions d' HEDVALL (53) particulièrement réactif. Effectivement , un léger effet exothermique est nettement visible sur les courbes III et IV vers 850° traduisant une augmentation de réactivité du mélange due au désordre temporaire du réseau de Co O .

- De nombreux essais ont eu pour but d'expliquer le léger pic endothermique visible à 830° sur la courbe I de la fig. 12 concernant le mélange II. Ce pic n'est pas celui de la décomposition de Co_3O_4 , qui se situe alors à 670°.

Cet effet est difficile à observer, car, sur ce mélange, le pic de décomposition de Co_3O_4 s'observe plus généralement vers 830° et le masque totalement, étant donné sa plus grande intensité.

Cette température ne correspond à aucun point singulier du diagramme obtenu avec WO_3 .

Ce pic n'est pas non plus lié au tungstate puisque ce seul composé ne donne dans les mêmes conditions aucun effet thermique décelable (Cf. courbe IV , fig. 12).

Nous avons envisagé l'hypothèse de la formation du cobalt métallique selon

$$Co\,O \longrightarrow Co + \frac{1}{2}\,O_2$$

Cette réaction peut éventuellement se produire dans nos conditions expérimentales (54) (55). Elle devrait se traduire par une très grande variation des propriétés magnétiques du mélange, puisque le cobalt

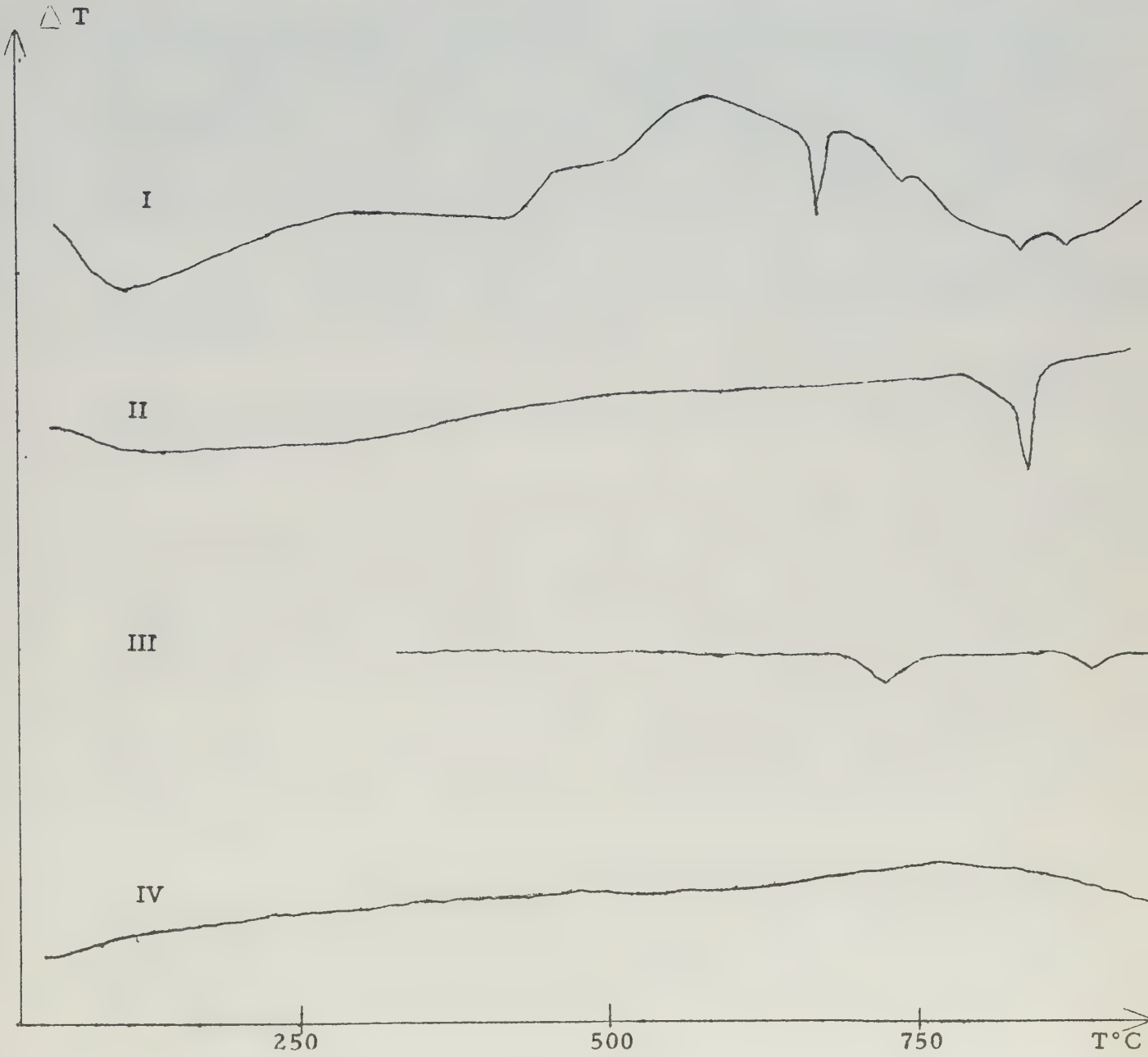


Figure 12 : Analyse Thermique Différentielle

I	Mélange II
II	Co O I
III	WO_3
IV	$CoWO_4$

métallique est ferromagnétique jusqu'à 1100°C. Un mélange a donc été chauffé dans l'appareil décrit au chapitre I , couplant l'analyse thermique différentielle et l'analyse magnétique. Les résultats de l'A T D sont assez difficilement exploitables. Toutefois l'analyse magnétique exclut formellement la possibilité de formation de cobalt métallique, tout au moins à une teneur supérieure à quelques centaines de ppm. Une dose aussi minime de métal serait d'ailleurs incompatible avec l'importance de l'effet thermique observé.

La possibilité d'une réaction du mélange avec l'atmosphère est à écarter. En effet les diagrammes de diffraction X d'échantillons chauffés respectivement sous azote, argon et hélium, sont identiques.

Le pic apparaissant aussi lorsque l'échantillon est contenu dans une capsule en platine et non plus en quartz, la formation d'un silicate de cobalt est à exclure.

Nous avons envisagé également l'existence d'une transformation structurale réversible de Co O à 830° coïncidant lors des essais de micro A T D avec la réaction de décomposition de $Co_3 O_4$. Une analyse radiocristallographique en chambre chaude de l'oxyde seul, scellé sous vide dans un capillaire de quartz, a été effectuée à 760-860-990°. A aucune de ces trois températures n'apparaît de raies étrangères au diagramme de Co O.

Ce résultat est confirmé par le fait que si, au cours des essais de micro A T D , l'atmosphère est rendue légèrement réductrice, ce qui provoque la formation de cobalt métallique visible aux rayons X et élimine l'oxyde salin Co_3O_4 , le pic observé à 830° disparaît. Ce serait impossible si une transformation structurale se superposait à la décomposition de Co_3O_4

Toutes ces éventualités écartées, il reste la possibilité d'interprêter différemment la courbe I de la figure 12. L'effet exothermique à 850° serait attribuable à la diffusion en volume des réactifs. L'écart de 30° avec le même pic, observé sur le même mélange, peut être dû aux variations des conditions expérimentales, en particulier à la composition exacte de l'atmosphère.

2) Etude magnétique

La réaction en montée linéaire de température est suivie à l'aide de la technique magnétique. La vitesse de chauffage est choisie plus lente que pour les essais d' A T D (5°/mn au lieu de 10) afin de s'assurer d'une meilleure homogénéité de la température dans tout le produit .

Les mélanges I, II et IV broyés 20 heures ont été utilisés. Le mélange III a du être écarté parce que l'oxyde Co O III , moins stable, donne naissance à du cobalt métallique.

Malgré la faible précision des mesures, surtout aux hautes températures, les résultats obtenus sont compatibles avec ceux obtenus par analyse chimique.

Les courbes représentant le taux de réaction en fonction de la température ont une allure sigmoïde (Figure 13) . Le point d'inflexion de ces courbes correspond approximativement au maximum de l'effet exothermique des courbes d' A T D.

Le taux de réaction d'un mélange à une température donnée est fonction de la surface initiale du Co O , ce qui confirme aussi les résultats de l' A T D .

Enfin, comme il a été précisé plus haut, le broyage suffit pour qu'on observe à 20° un léger taux de réaction, variable suivant l'oxyde de cobalt de départ. Il est de 2 °/₀ pour le mélange I , 3 °/₀ pour le mélange II et 10 °/₀ pour le mélange IV .

Remarque.

L'analyse magnétique effectuée sur le mélange II simultanément avec l' A T D , n'a pas abouti aux mêmes résultats. A partir de 600°, le taux apparent de réaction,calculé d'après les données magnétiques, augmente rapidement pour dépasser la valeur de 100 °/₀ ; il passe par un maximum vers 800° puis décroît. Pendant le refroidissement,le taux apparent diminue régulièrement mais reste toujours supérieur à 100 °/₀ , même après remise à l'air à 20°C. Ce qui signifie que le cobalt formé au cours du chauffage est stable et ne se réoxyde pas. Dans notre installation, il est très possible que la vapeur de graisse des rodages joue un rôle important en réduisant partiellement l'oxyde Co O. Toutefois, la plus grande quantité de cobalt formée semble surtout liée à la plus grande vitesse de chauffage, adoptée pour les essais d' A T D .

C'est pour cette raison que l'étude isotherme de la réaction n'a pas été abordée par analyse magnétique. Le four étant porté préalablement au dessus de 500°, le choc thermique,lors de la mise en température brutale de l'échantillon,entraîne la création de traces de cobalt faussant totalement, dans ce cas,le dosage magnétique. L'étude cinétique a donc été conduite en ayant recours aux méthodes chimiques.

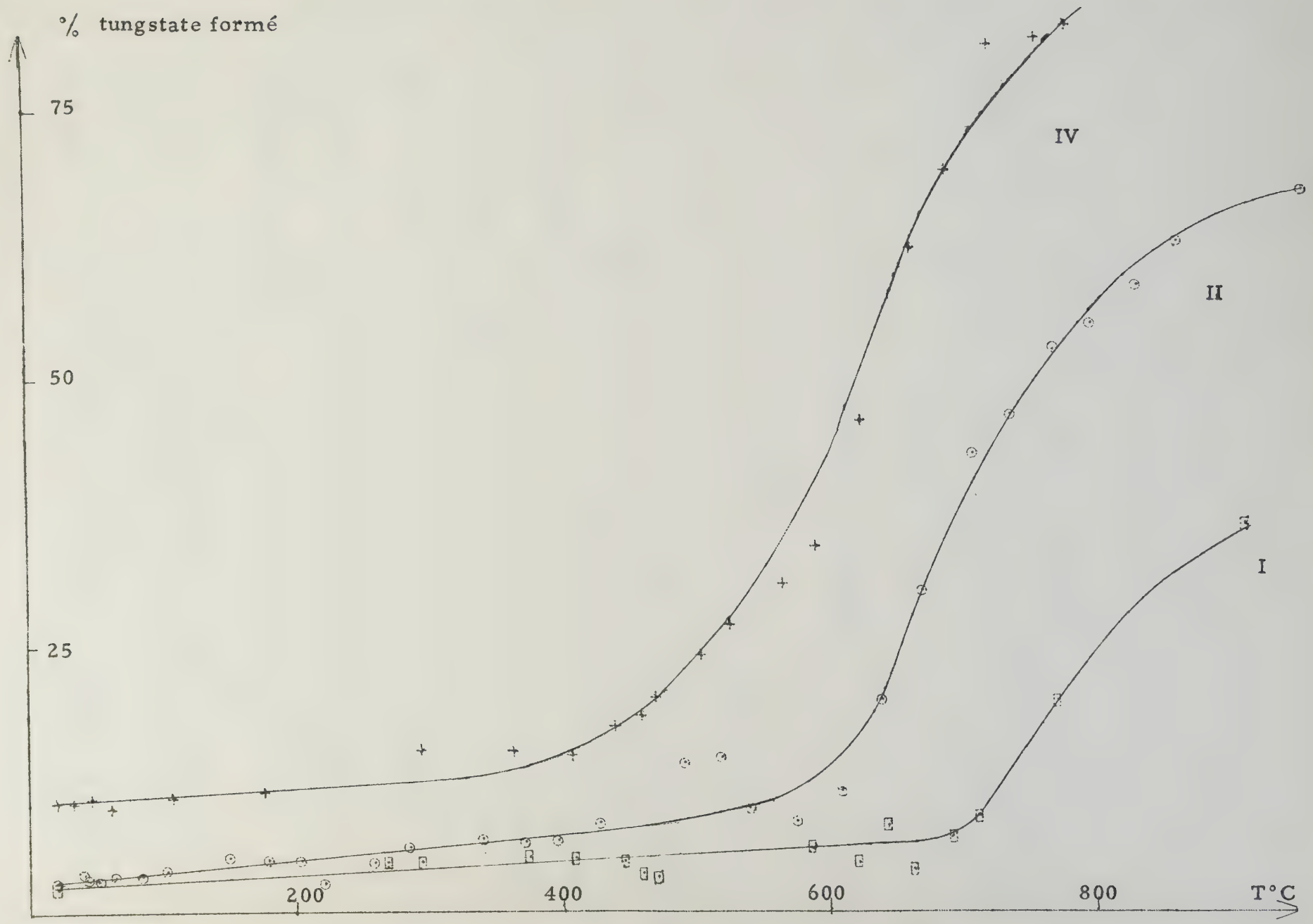


Figure 13 - Analyse Magnétique effectuée sur les mélanges I, II et IV, au cours d'une montée linéaire de Température.

3) Conclusion

La texture des produits de départ est un facteur essentiel de la réactivité d'un mélange dans une réaction à l'état solide. Les résultats obtenus sont plussimples et plus facilement interprétables en employant des réactifs de grande surface et intimement mélangés, car la diffusion en volume est de ce fait supprimée (56) .

IV - ETUDE DE LA REACTION ISOTHERME

1 - Résultats Expérimentaux

Le dispositif expérimental et le protocole d'étude ont été décrits au chapitre I - IV .

A 200°, température de désorption des échantillons, sous vide dynamique de 10^{-5} torr , il n'y a pas de réaction, la quantité de tungstate trouvée est la même que celle initialement présente après broyage.

Tous les essais de chauffage ont été menés sous une pression de 10 torr d'hélium , afin d'assurer un meilleur contact thermique entre le thermocouple et la nacelle.

La figure 14 reproduit les courbes obtenues avec le mélange II , broyé 20 heures, dans lequel la présence de 3 % de tungstate au départ a déjà été signalée (chapitre III - II) .

A des températures de l'ordre de 500, 550°C , la réaction présente un caractère autoaccéléré qui disparaît à des températures supérieures.

Le taux de réaction , x , atteint rapidement un palier au bout de 5 heures environ. Un chauffage de 15 heures n'augmente que très peu cette limite.

Enfin, après un net ralentissement à 600-700°C,le processus s'accélère sensiblement.

Les résultats obtenus avec le mélange III sont quelque peu différents. Ils sont rassemblés figure 15 .

La première particularité est que le taux de réaction initial est nul.

Le seuil de réaction est abaissé et l'étude a été conduite entre 450 et 600° , température à laquelle il est possible d'atteindre un pourcentage

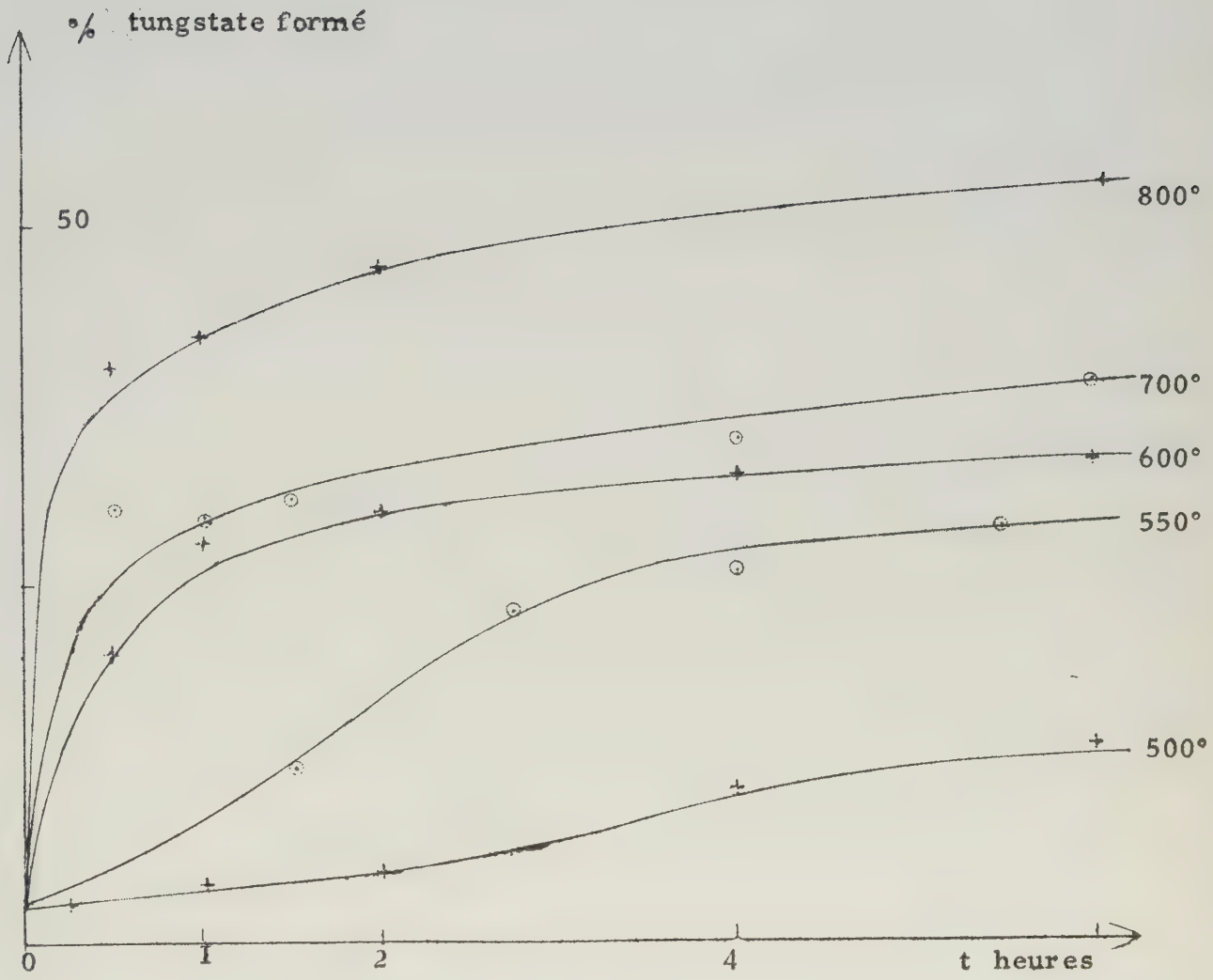


Figure 14 - Isothermes de Réaction du Mélange II
sous 10 torr d'Hélium.

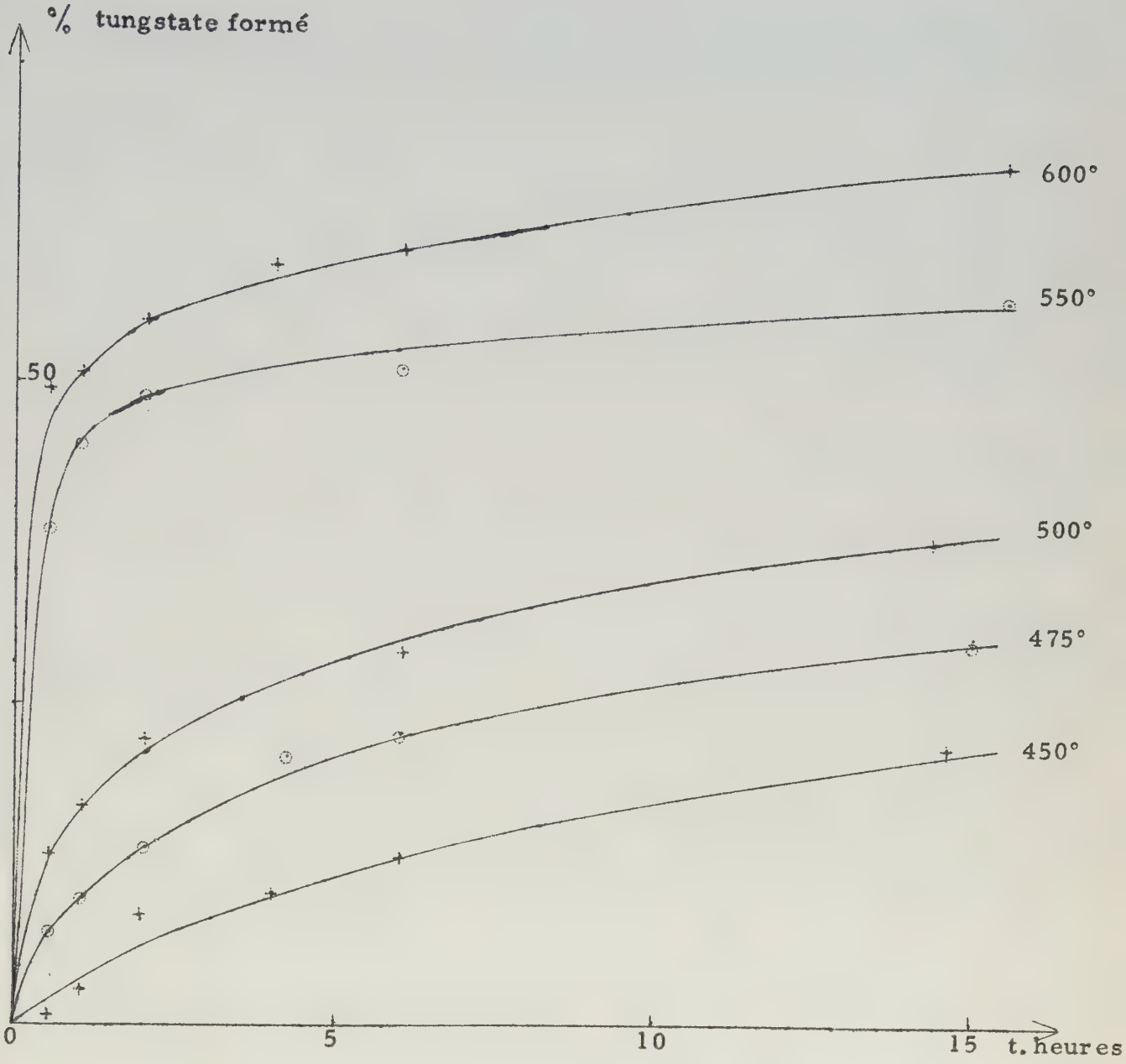


Figure 15 - Isothermes de réaction du mélange III
sous 10 torr d'Hélium

de réaction de 70 % au bout de 20 heures. Les courbes présentent toutes une allure autoinhibée ; aucun effet d'autoaccélération n'apparaît aux basses températures. Une augmentation de la réactivité est observée entre 500 et 550°.

2 - Lois Cinétiques et Energie d'Activation

L'étude isotherme d'une réaction doit conduire à la détermination d'une loi cinétique. Outre la nature des actes élémentaires, les deux principaux types de processus qui déterminent la vitesse d'une réaction entre deux solides sont, d'abord ceux qui ont lieu à l'interface initiale des réactifs , c'est-à-dire la formation des germes et leur croissance, puis ultérieurement ceux qui nécessitent une diffusion des réactifs à travers la couche du produit réactionnel (57) .

Depuis les travaux de JANDER, de nombreuses lois cinétiques ont été proposées pour interpréter les résultats expérimentaux (58-74). Nous les avons essayées quand cela était possible. Aucune d'elles ne donne de transformées linéaires des courbes obtenues, du moins sur un intervalle raisonnable de temps et de température.

Nous n'avons pas eu plus de succès dans la détermination de "l'ordre apparent n ", si tant est que ce terme ait une signification quelconque pour une réaction "solide-solide" . Dans cette hypothèse, la courbe des variations de $\log \frac{dx}{dt}$ en fonction de $\log (1-x)$ devrait être une droite de pente n . Pour les deux mélanges, cette méthode n'a conduit qu'à des valeurs dispersées de n , toujours supérieures à 2 , et le plus souvent proches de 10.

La synthèse du tungstate de cobalt,dans nos conditions expérimentales,ne semble donc pas être déterminée par un processus de diffusion en volume . Il est donc logique d'envisager un avancement de la réaction par un mécanisme de diffusion intergranulaire, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

L'énergie d'activation E est reliée à la constante de vitesse k par la relation générale

$$k = c \exp (-E/RT)$$

Ne connaissant pas la loi cinétique valable pour chacun des deux mélanges, il faut donc recourir à des méthodes indirectes. La détermination de la vitesse initiale n'a été effectuée que pour le mélange III , car pour le mélange II , la présence de tungstate en quantité importante fausserait les résultats. Nous avons donc essayé d'évaluer l'énergie d'activation

des deux mélanges en déterminant graphiquement les vitesses de réaction à un taux donné de transformation.

En portant sur un graphique le logarithme de la vitesse en fonction de l'inverse de la température, la pente de la droite obtenue est proportionnelle à l'énergie d'activation. En fait, les points représentatifs, pour des valeurs de x comprises entre 10 et 30 %, sont dispersés et ne peuvent donner qu'une valeur approximative de l'énergie d'activation. Pour le mélange II, cette énergie a été trouvée de l'ordre de 23 k cal/mole alors qu'elle est de 41 kcal/mole pour le mélange III, comme le montrent le tableau E et la figure 16.

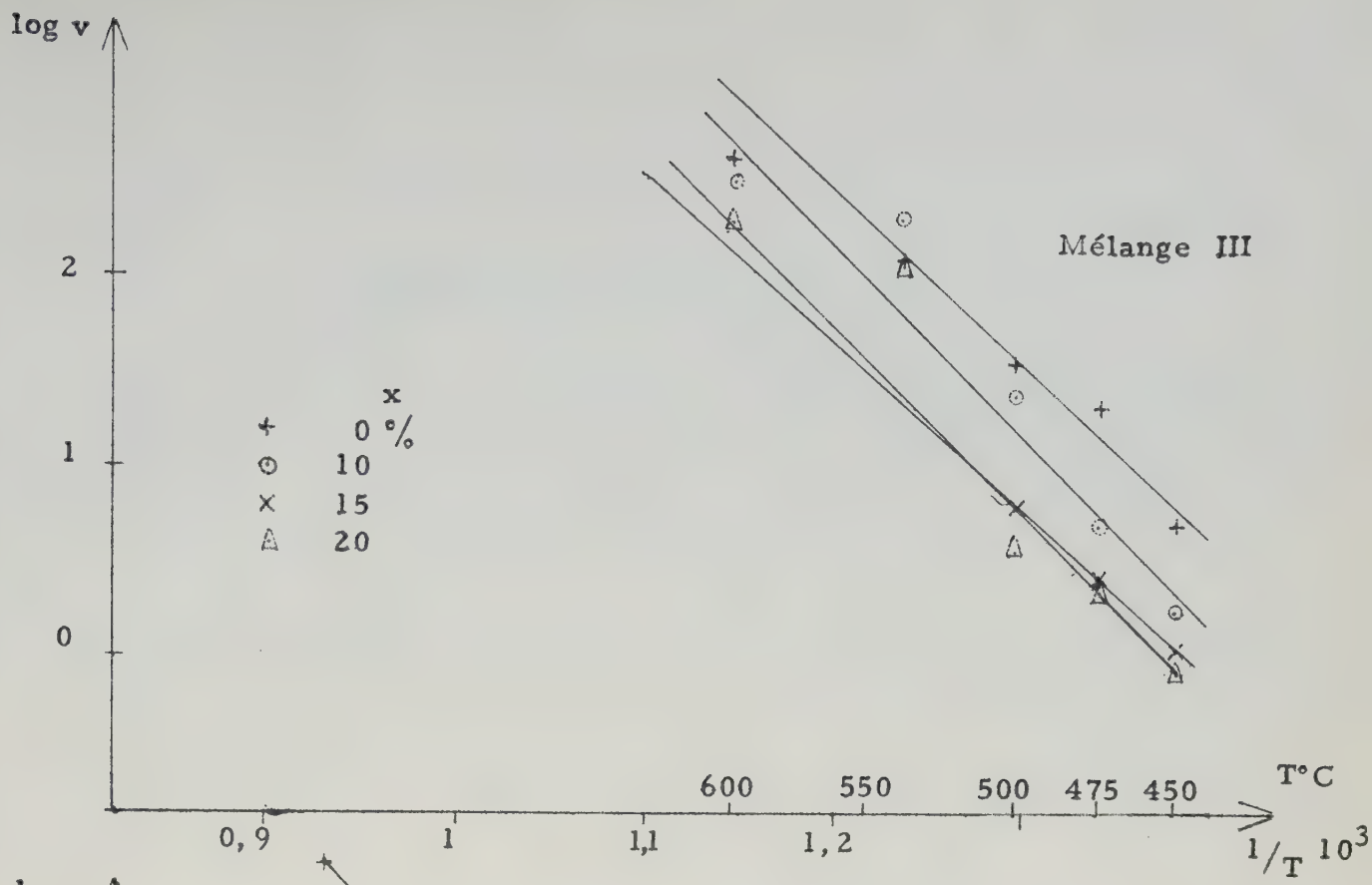
TABLEAU E

MELANGE II

	T °C	500	550	600	700	800	E
x = 10 %	Vitesse %/heure	9,95	8,4	31,2	85	300	24,2
12,5 %	"	1,25	10	22	60	139	18,5
25 %	"		4,5	9,7	17,3	92,25	21,0
30 %	"			2,9	7,1	53,4	27,2

MELANGE III

	T °C	450	475	500	550	600	E
x = 0 %	Vitesse %/heure	5,0	21,7	37,0	131	416	36,5
10 %	"	1,8	4,9	23,8	208	312	45
15 %	"	1,15	3,8	6,4			45
20 %	"	0,85	2,3	3,9	125	200	36,5



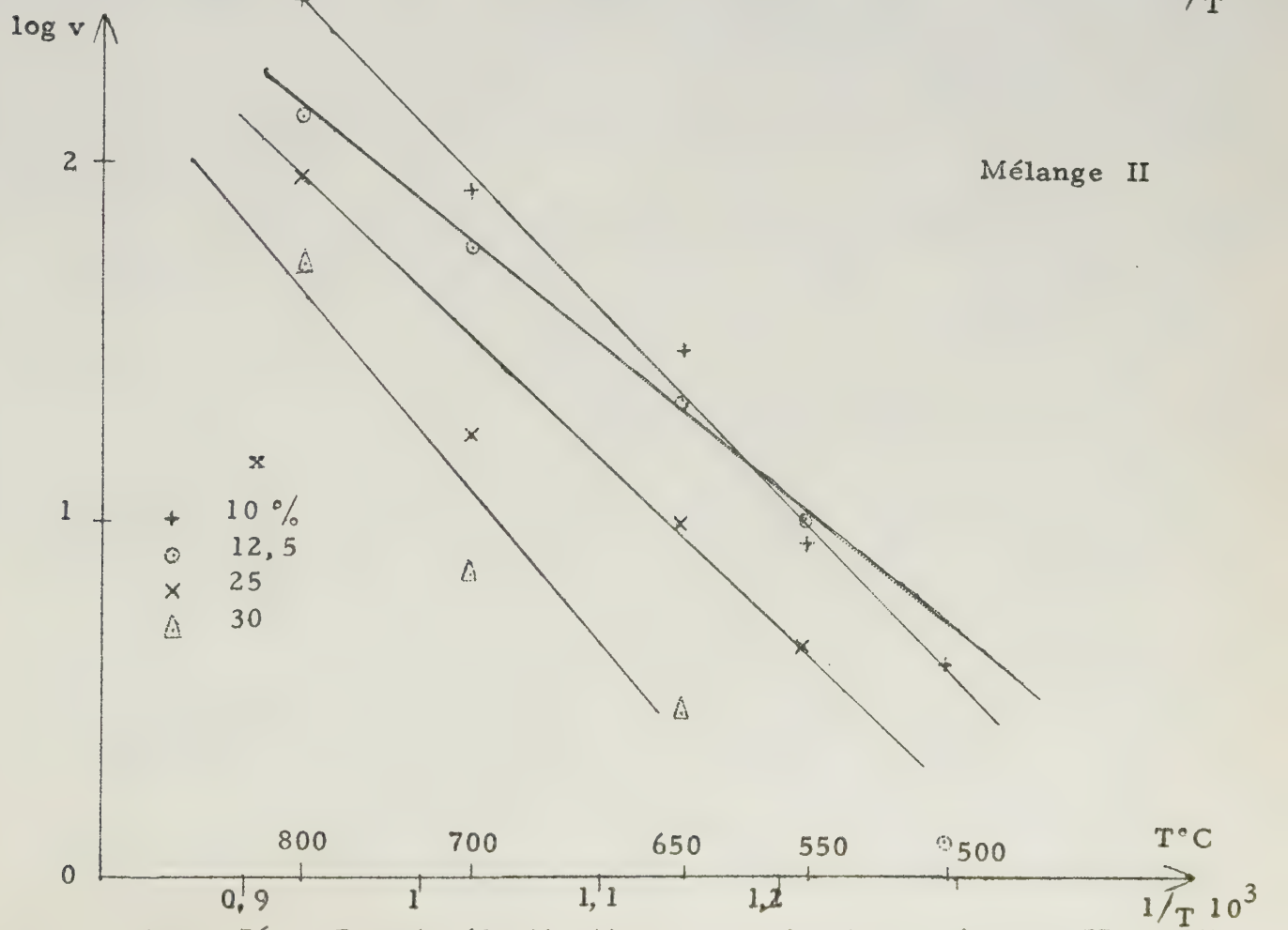


Figure I6 - Energie d'activation de la réaction- Mélanges II et III

3 - Interprétation des résultats

Toute interprétation de l'étude cinétique d'une réaction à l'état solide doit être avancée avec prudence et esprit critique, surtout lorsqu'il n'a pas été possible de traduire les résultats expérimentaux par une des relations habituelles. Toutefois, à la lumière des résultats décrits au chapitre III § II , nous avons attribué la différence de comportement des mélanges II et III , à la présence de tungstate de cobalt dans le premier des deux.

Dans ce mélange, le tungstate s'est formé en quantité notable à l'interface des deux oxydes durant le broyage, des défauts superficiels du réseau ayant donné lieu à une première germination. Lors de la mise en température à 500 ou 550°, il n'existe plus de points d'attaque préférentielle, et la vitesse est déterminée par la formation de nouveaux germes de tungstate aux autres points de contact des deux phases. Nous avons déjà vérifié (chapitre III - II) que la réaction n'était pas autocatalytique, puisque du tungstate ajouté au mélange, ne modifie pas le taux final de transformation.

Lorsque la germination est devenue effective en tous les points de contact, la croissance des germes devient l'étape déterminante, et la vitesse observée subit une accélération. Ensuite la courbe cinétique prend une allure autoinhibée, caractéristique des régimes de diffusion dans les réactions entre solides.

La théorie de VOLMER (8) pourrait apparemment s'appliquer à cette autoaccélération. En effet, le tungstate apparu lors du broyage se trouve sous forme amorphe, puisque la technique des rayons X . ne le met pas en évidence. Chauffé à 550°C , il doit subir un début de cristallisation , ce qui , selon la théorie de VOLMER , supprime le freinage de la réaction et entraîne une accélération de la réactivité. Or il ne semble pas que cette hypothèse soit valable dans le cas présent. En effet, l'addition de $CoWO_4$ au mélange initial, à température ordinaire , ne devrait pas supprimer l'accélération, puisque le tungstate initial se trouve toujours sous forme amorphe ; or "l'autocatalyse" disparaît, laissant place à un régime autoinhibé. L'influence de la cristallisation de la phase amorphe sur la réactivité est donc faible, et applicable seulement à des cas particuliers, comme l'a montré EROFEEV (75) .

Pour des températures supérieures à 550°, la mobilité des atomes superficiels des deux oxydes est suffisante pour que la germination soit très rapide ; la diffusion est tout de suite l'étape déterminante de la réaction et le caractère autoaccéléré disparaît.

L'interprétation des diagrammes "d'analyse thermique différentielle" sur le mélange II , nous a permis de considérer deux types

de diffusion : la diffusion intergranulaire et la diffusion en volume .
Les courbes isothermes confirment bien cette hypothèse.

En effet, si jusqu'à 700° la réaction s'effectuait par un mécanisme de diffusion en volume, l'énergie d'activation correspondante serait assez élevée, et une augmentation de température devrait provoquer un accroissement de réactivité, la mobilité des atomes devenant plus grande. Or un ralentissement très net est observé entre 600° et 700°C , ce qui traduit assez clairement que le taux maximum de formation du tungstate par diffusion intergranulaire est atteint.

Dès lors, il est possible d'expliquer l'accélération subie par le processus vers 800°. La diffusion en volume doit remplacer la diffusion intergranulaire,en accord avec le pic d'A T D apparaissant à 880° sur le même mélange. Cette hypothèse est confirmée par le fait que la cinétique observée à 800° suit une loi de diffusion en volume, déterminée par TAMMAN et WESTERHOLD (76). Ces deux auteurs ont étudié la synthèse du tungstate de cuivre à partir des oxydes CuO et WO_3 en opérant soit sous forme de pastilles comprimées, soit sous forme d'un mélange pulvérulent des deux oxydes .
Les résultats sont similaires et attribuables à la diffusion en volume .
Ils proposent la loi cinétique :

$$x = a \log t + b$$

où x représente le taux de transformation et t le temps.
Pour le mélange II , cette loi s'applique bien aux résultats obtenus à 800° , tout au moins pour un grand domaine de valeurs de x , comme le montre la figure 17 . Au delà de 50 % il semble que la grosseur des grains formés influe sur la vitesse de la transformation , ce qui explique l'écart entre la droite théorique et la courbe obtenue.

Toutefois un deuxième mécanisme est possible, celui de la réaction entre l'anhydride WO_3 gazeux et l'oxyde Co O solide. Une telle possibilité a été mise en évidence par LEUTE (77) pour la réaction à l'air entre les deux oxydes CuO et WO_3 , dans un domaine de température supérieur à 850°. Or WO_3 commence à se sublimer vers 700°, surtout sous pression réduite, comme c'est le cas dans notre étude. Il n'est donc pas impossible qu'une réaction similaire ait lieu entre le Co O solide et l'anhydride gazeux, créé par sublimation . En fait un tel mécanisme doit être assez limité .
En effet, comme il a déjà été signalé au chapitre III - II , l'anhydride recouvre les grains de Co O , et la surface accessible de ce dernier est assez réduite. Il s'ensuit que la probabilité d'interaction avec le WO_3 sublimé est faible, et il est difficile de concevoir un avancement de la réaction par un tel processus au delà d'une couche monomoléculaire de tungstate.

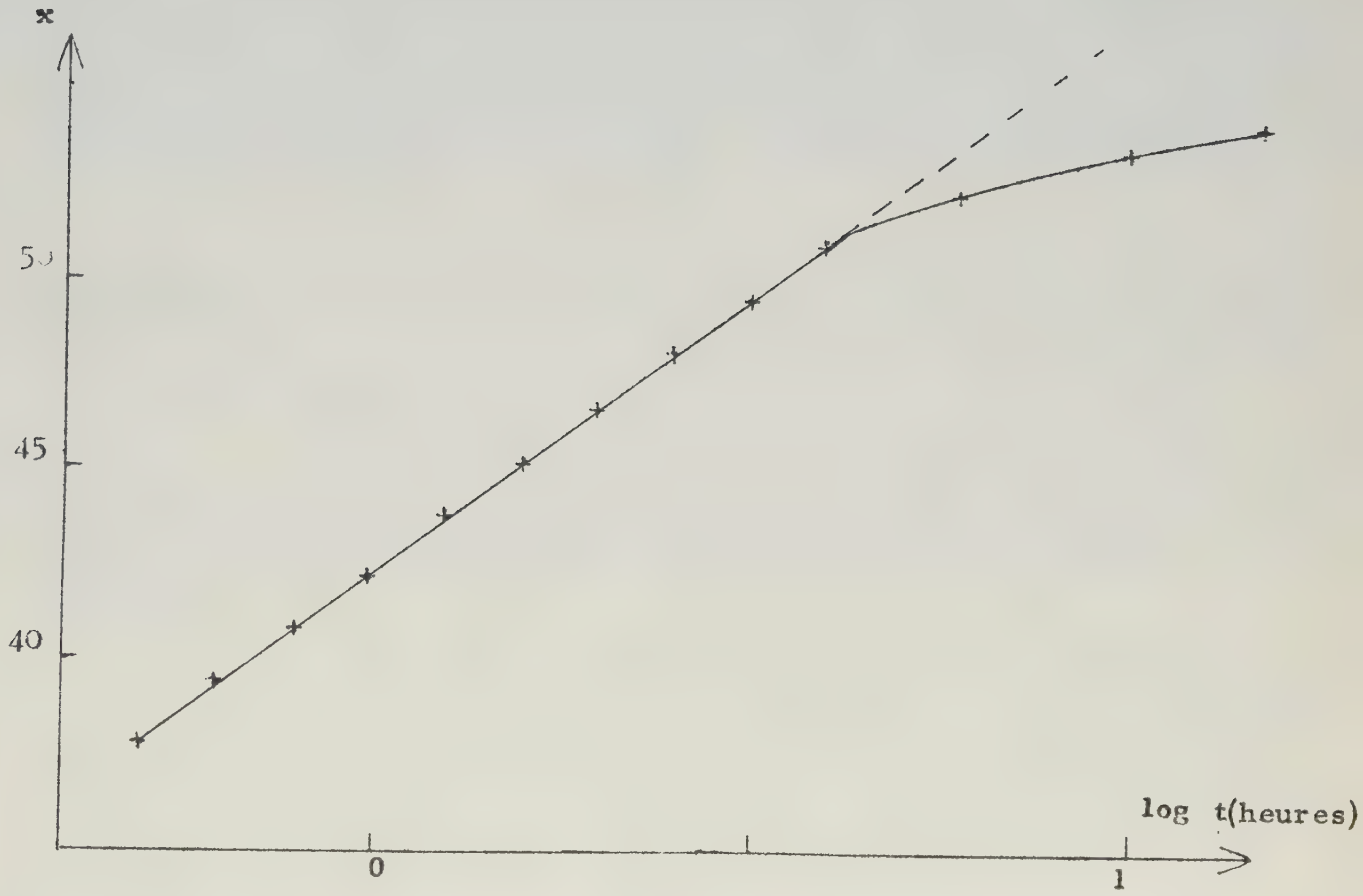


Figure 17 - Tranformée linéaire de l'isotherme à 800°C du mélange II

L'interprétation des courbes isothermes obtenues avec le mélange IV est maintenant plus facile. En effet, contrairement au broyeur du type "Pulvérisette", le broyeur à boulets laisse inchangée la composition chimique des réactifs et le taux de réaction initial est nul.

L'allure sigmoïde des courbes due au tungstate n'est donc pas obtenue et la vitesse est régie par la diffusion intergranulaire, de la même manière que pour le mélange II à 600° et 700° C. Toutefois il est possible que l'on se trouve dans un domaine intermédiaire où la diffusion concurrence la germination. C'est ce qui expliquerait l'augmentation de réactivité constatée à 550°. En effet, à partir de cette température, il n'y aurait plus interférence des deux phénomènes ; la germination serait quasi immédiate dès la mise en température du mélange, la diffusion intergranulaire devenant la seule étape régulatrice du processus.

Remarque : Si les valeurs de l'énergie d'activation données pour les deux mélanges sont peu précises, la différence notable entre les deux (23 kcal/mole pour le mélange II et 41 pour le mélange III) nous amène cependant à formuler une remarque.

Dans une étude de la réaction entre les oxydes Cu O et WO_3, LEUTE (77) constate que l'énergie apparente d'activation de la réaction varie lorsqu'il opère avec un anhydride sous forme de cristaux comprimés ou d'un monocristal . Il montre ainsi qu'elle dépend beaucoup de la qualité du contact établi entre les phases réagissantes et qu'elle diminue lorsque le contact s'améliore.

Nous avons vu au chapitre III § II , que le broyeur "Pulvérisette" assure un bien meilleur contact entre les espèces réagissantes que le broyeur à boulets. Cette différence d'efficacité nous conduit à expliquer d'une manière analogue l'écart observé entre les deux énergies d'activation. La plus grande interface créée par le broyeur "Pulvérisette" explique la plus faible valeur de l'énergie d'activation trouvée pour le mélange II par rapport à celle du mélange III préparé au broyeur à boulets.

4 - Conclusions

L'étude isotherme de la réaction a permis de mettre clairement en évidence, outre l'influence de l'interface réactionnelle, le rôle important de la surface initiale des réactifs.

L'efficacité du broyeur "Pulvérisette" a nettement été démontrée, puisqu'il abaisse l'énergie apparente d'activation de la réaction.

Une augmentation de la surface initiale des réactifs permet de diminuer les températures de synthèse et d'améliorer le rendement en tungstate.

Un processus en trois étapes est proposé pour rendre compte des phénomènes observés.

- Aux basses températures, la germination est l'étape déterminante et donne un caractère autoaccéléré à la réaction.

- Puis les phénomènes de nucléation et de croissance des germes à l'interface perdent leur caractère prédominant, et la diffusion intergranulaire gouverne la cinétique, ce qui se traduit sur les courbes par une allure autoinhibée.

Il est clair qu'il existe un domaine où les deux processus sont en concurrence. La complexité du comportement cinétique de la réaction devient alors telle qu'il est impossible de le traduire par une équation cinétique valable.

Enfin vers 800° , la diffusion en volume provoque une nette augmentation de la réactivité. Elle est justiciable de la loi cinétique

$$x = a \log t + b$$

RESUME et CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail entre dans le cadre des recherches sur la cinétique et le mécanisme des réactions entre solides, et porte sur l'étude de la synthèse du tungstate de cobalt $Co\,WO_4$ par chauffage , sous atmosphère exempte d'oxygène, d'un mélange des deux oxydes $Co\,O$ et WO_3 .

Cette synthèse s'effectue dès 425° C, sans réaction intermédiaire et selon l'équation

$$Co\,O + WO_3 \rightarrow Co\,WO_4$$

Afin de limiter les processus de diffusion, nous avons utilisé des réactifs finement divisés. L'influence de leur texture sur la vitesse de réaction a été mise en évidence.

De plus, leur mélange par broyage a été suivi par microscopie électronique, et la mesure des réactivités a permis de montrer l'importance du temps de broyage sur les vitesses de réaction.

Un broyage prolongé efficace a eu simultanément pour effet de fournir des mélanges d'oxydes où une première germination avait déjà eu lieu. Dans ces conditions, les courbes cinétiques ont une forme sigmoïde suggérant un processus autocatalytique. Ce phénomène " d'autocatalyse " a été expliqué par un blocage des centres actifs et une limitation de la vitesse par un processus de nucléation plus lent aux autres points de contact des réactifs. Il y a augmentation du nombre de germes créés, ce qui conduit à un meilleur rendement de synthèse.

Par contre, lorsque la température est suffisamment élevée, la germination est très rapide, la diffusion devient l'étape déterminante du phénomène, et l'allure de la courbe isotherme indique une réaction autoinhibée. C'est donc la vitesse et l'importance de la germination qui détermine les caractères cinétiques ultérieurs de la synthèse.

Enfin, cette étude a permis de mettre en évidence la succession de deux processus de diffusion. L'analyse thermique différentielle et les mesures cinétiques montrent en effet clairement que l'avancement de la réaction s'effectue par un processus de diffusion intergranulaire, avant que n'intervienne la diffusion en volume proprement dite. Cette dernière a lieu à des températures assez élevées, pour que les atomes des réactifs puissent migrer à travers la couche du produit de la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. WOLLAST , Industrie Chimique Belge T30. 5 473 (1965)

(2) W.E. GARNER, "Chemistry of the Solid State", Academic Press. New York (1955)

(3) C. LEYMONIE, P. LACOMBE, "La diffusion dans les métaux" p. 53 Dunod. Paris (1957)

(4) W. JOST , "Diffusion in solids, liquids, gazes", Academic Press. New York (1960)

(5) H. CHARCOSSET, P. TURLIER, Y. TRAMBOUZE, "Abstracts of XIX th International Congress of Pure and Applied Chemistry" Londres(1963) B D 2-31 p. 388

(6) C.V. SAKOVITCH, V.V. BOLDYREV, J.Chim.Phys. URSS. T 32. 2, 298 (1958)

(7) F.G. PROUT, F.C. TOMPKINS, Trans Fard.Soc. 40 , 488 (1944)

(8) M. VOLMER, G. SEIDEL, Z.Phys.Chem. A 179, 153, (1937)

(9) M.M. PAVLOUCHENKO, J.Chim.Phys (URSS) 23 , 800 (1949)-23, 809(1949) 29, 39, (1955) , 29, 996 (1955), 30, 1169, (1956)

(10) Y. TRAMBOUZE, J.A. SILVENT, "Reactivity of Solids", Proceedings of the Fourth International Symposium on the reactivity of solids , Amsterdam (1960) . p. 549

(11) H. CLINTON, HOLDER andALBERT WELTY, U.S., 2,392,738 Jan 8(1946)

(12) F. de CARLI, Atti.Acad.Lincei [6], 1 , 533, (1925)

(13) N.A. BATRAKOV , Sklar a Keram . Année XII, 147, (1962)

(14) P. TURLIER, Thèse Lyon (1959)

(15) J.A. SILVENT, Thèse Lyon (1959)

(16) H. CHARCOSSET, Thèse Lyon (1964)

(17) M. COGNIAT, Revue Mesure 307. 1539 (1962)

(18) P.W. SELWOOD, "Magneto chemistry" p.21, Interscience Publishers Inc. New York (1956)

(19) K. HONDA , Ann. Physik, 32 , 1027 (1910)

(20) H. OWEN , Ann. Physik, 37 , 657 (1912)

(21) D. FOUQUE, P. FOUILLOUX, P. BUSSIERE, D. WEIGEL, M. PRETTRE J. Chim. Phys. 62 , 1088, (1965)

(22) C. MAZIERES, Thèse Paris (1961)

(23) J.J. LANDER, J. Chem. Phys. 17 , 892, (1949)

(24) G.EL. SHOBAKY, P.C. GRAVELLE, S.J. TEICHNER, Y. TRAMBOUZE, P. TURLIER, J. Chim. Phys. (à paraître)

(25) S. BRUNAUER, P.M. EMMET, E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc. 60 , 309, (1938)

(26) C.L. WILSON, D.W. WILSON, "Comprehensive Analytical Chemistry" volume I: Classical Analysis (1962) p 601.

(27) D.A. PANTONY, A. SIDDIQI , Talanta 9 , 811 , (1962)

(28) R.S. YOUNG, H.R. SIMPSON, Metallurgia 45 , 51, (1952)

(29) G. FOEX, C.R. Acad. Sci 220 , 917, (1945) - 228, 1335, (1949) - 232, 2459, (1951)

(30) DUNN, J. Chem. Soc. 1149 (1929)

(31) A. PACAULT, P. SOUCHAY , Bull. Soc. Chim. Fr. 16, 0377-86 (1949)

(32) B. PHILLIPS, L.Y. CHANG, M.G. SCROGER, Technical Documentary Report NO- ML- TOR, 64, 230, Part 1 (1964)

(33) G.R. St-PIERRE, W.T. EBIHARA, J.J. POOL, R. SPEISER, Trans AIME 224 , 259 (1962).

(34) P. BARRET, "Reactivity of Solids"; 5 th International Symposium on the reactivity of solids- Munich(1964) p. 442 + bibliographie

(35) P. GADO, Acta Phys. Acad. Sci Hung 18 N° 2, 111, (1965)
Acta Chim. Acad. Sci Hung 46 N° 2, 165, (1966)

(36) E. GEBERT, R.J. ACKERMANN, Inorg. Chem. J. N° 1, 136, (1966)

(37) A. SILVENT, Y. TRAMBOUZE, Bull. Soc. Chim. Fr. 1305, (1957)

(38) C. GLEITZER, Bull. Soc. Chim. Fr. 75, (1962)

(39) F. TROMBE, J. Phys. et Radium, 12 , 170, (1951)

(40) V.J. TCHETCHERNIKOV, V.G. KOLTCHENKO, J. Phys. Exp. et théorique (URSS) 40 N° 3, 721, (1961)

(41) P. SOUCHAY, Bull. Soc. Chim. 5 9 289 (1942)
Ann. Chim. 11 18 61 (1943)
11 18 169 (1943)

(42) R.D. CHAPOVALOVA, N.P. MIKHAILOVA, Ya I GUERASSIMOV , Zhur Fiz Khim 34 , 2060, (1962)

(43) E. BROCH, Z. Physik chem. Abt B- 1- 409 (1929)

(44) R.O. KEELING, Acta Cryst. 10 , 209, (1957)

(45) R.A. YAKOVLEVA, T.N. RESUKHINA, Zhur Fiz Khim, 34, 819, (1960)

(46) R.D. CHAPOVALOVA, V.J. BELOVA, Zhur Fiz Khim, 35, N° 12, 2713, (1961)

(47) B. PHILLIPS, Ly CHANG, Mg SCROGER, Trans AIME 233 N°7, 1220, (1965)

(48) G. NAESER, W. SCHOLZ, Ber. 39, 5, 280, (1962)

(49) R. RASH, Ber. Dtsch Keram Ges, 40 H 12 , 635, (1963)

(50) V.F. BALAKIREV, G.I. CHUVAROF, Dokl Akad Nauk SSSR 138, 439, (1961)

(51) B.D. ROITER, A.E. PALADINO, J. Am. Ceram. Soc. 45 , 128, (1962)

(52) A. MUAN, CF : Ref (34) p. 596 et Bibliographie

(53) J.A. HEDVALL, Einführung in die Festkörperchemie Fried. Vieweg (1952) Braunscheig p. 182

(54) J.P. CONGULIN, US. Bur. Mines. Bull. 542 (1954)

(55) E. FISHER, T.S. TANNHAUSER, J. Electrochem. Soc. 111, 1194, (1964)
J. Chem. Phys. 44 N°4, 1663, (1966)

(56) V. PERRICHON, H. CHARCOSSET, P. TURLIER, Y. TRAMBOUZE, Compte Rendu 263 , 941, (1966)

(57) C. EYRAUD, CF. Ref (34) p. 9

(58) W. JANDER, Z. anorg. Allgem chem , 168 , 113, (1928)

(59) W.E.S. TURNER, J. Soc. Glass Techn., 16 , 95, (1932)

(60) H. DÜNWALD , C. WAGNER, Z. Phys. Chem. B 24, 53, (1934)

(61) K.L. MAMPEL, Z. Physik Chem. 187 A , 43, 235, (1940)

(62) B. SERIN, R.T. ELLICKSON , J.Chem.Phys. 9 , 742, (1941)

(63) E.G. PROUT, F.C. TOMPKINS, Trans Fard.Soc. 42 , 482, (1946)

(64) B.V. EROFEEV, Dokl Akad.Nauk SSSR 52 , 511, (1946)

(65) K. SEGAWA, J.Ceram.Assoc.Japan 56 , 59, (1948)

(66) JURAVLEV, J.Applied chemistry (URSS) 21 , 887, (1948)

(67) A.M. GINSTLING, I. BROUNSHTEIN, J.Appl.Chem.URSS 23, 1327, (195[illegible])

(68) S. MIYAGI, J. Ceram.Assoc.Japan, 59 , 132, (1951)

(69) T. SAKAINO, T. MORIYA, J.Ceram.Assoc.Japan 62 , 243, (1954)

(70) K. SHINRIKI, T. KUBO, J.Chem.Soc.Japan Ind.Chem.Sect. 57, 617, (1954)

(71) R.E. CARTER , J.Chem.Phys. 34 , 2010, (1961)
35 , 1137, (1961)

(72) W. KOMATSU, CF Ref.(34) p.182

(73) R.E. MARCO, C. DEUWANE, BONFER, R.C. ABBOTH,
Rapport CEA Americain n° N.L.C.O. 675

(74) D.L. FRESH, J.S. DOOLING, J.Phys.Chem. 70 N°10, 3198, (1966)

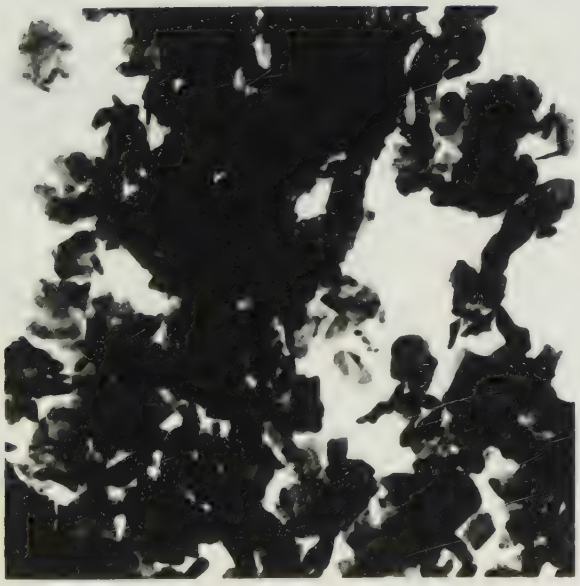
(75) B.V. IEROFEEV , Inst.Chim.Phys.Acad.Sci. SSSR 7 , 13, (1959)

(76) G. TAMMAN, F. WESTERHOLD, Z.anorg.Chem. 149 , 35, (1925)

(77) V. LEUTE, Z.Phys.Chem. 48 , 319, (1966)

1 CoO III

2 CoO II



3 WO_3

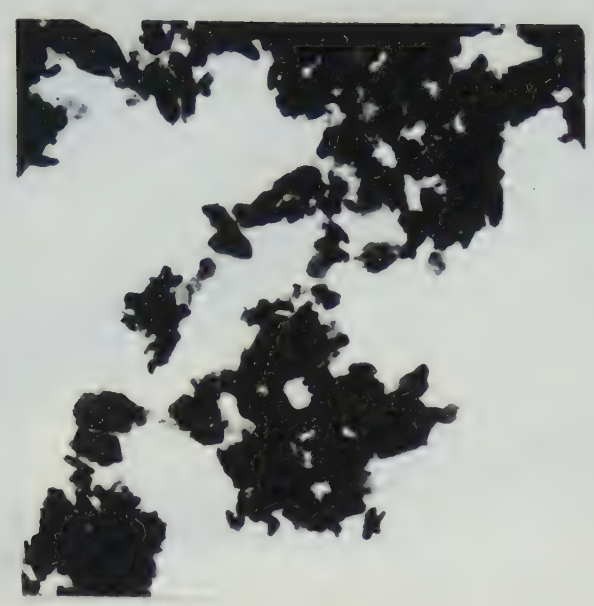
4 Mélange III

Broyeur à boulets - 20 heures

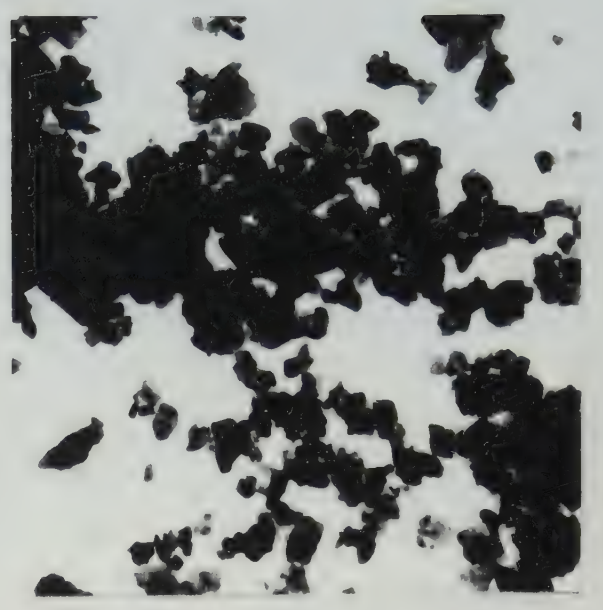
ASPECT MICROSCOPIQUE DES REACTIFS
ET DE LEUR MELANGE

grossissement: 30.000

1 μ



(5) 1 heure



(6) 3 heures

Mélange II - Broyeur "Pulvérisette" -

1 μ

(7) 8 heures

(8) 20 heures

TABLE DES MATIERES

Pages:

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 4

I - Magnétochimie 4
1) Principe 4
2) Appareillage 5
3) Précision 6

II - Analyse thermique différentielle 7

III - Analyse thermique différentielle couplée avec l'analyse Magnétique 7

IV - Préleveur d'essais reproductibles 9
1) Appareil 9
2) Régulation et mesure des températures 10
3) Enchaînement des essais 10

V - Techniques annexes 11
1) Gravimétrie 11
2) Analyse Radiocristallographique 11
3) Microscopie et diffraction électronique 12

VI - Analyses chimiques 12
1) Dosage gravimétrique du tungstène 13
2) Dosage de l'oxyde de cobalt Co O 13
3) Dosage de l'oxyde Co O dans un mélange réactionnel . 14

CHAPITRE II - PREPARATION ET PROPRIETES DES REACTIFS ET DU PRODUIT DE LA REACTION 15

I - Anhydride tungstique WO_3 15

II - Oxyde de cobalt Co O 16

III - Tungstate de cobalt $Co\ WO_4$ 19

Pages

CHAPITRE III - ETUDE DE LA SYNTHESE DU TUNGSTATE DE COBALT

I - Etude du produit de la réaction 21

II - Préparation et étude des mélanges réactionnels..... 22
1) Techniques de broyage..... 22
2) Aspect microscopique des mélanges 23
3) Influence du broyage sur la réactivité des mélanges... 23
4) Présence de tungstate dans les produits broyés..... 24
5) Influence du tungstate formé sur la réaction..... 25

III - Etude de la réaction en montée linéaire de température.. 26
1) Mise en évidence des phénomènes thermiques par analyse thermique différentielle..... 26
2) Etude magnétique 29
3) Conclusion 31

IV - Etude de la réaction isotherme 31
1) Résultats expérimentaux 31
2) Lois cinétiques et énergie d'activation 32
3) Interprétation des résultats 34
4) Conclusions 36

RESUMÉ ET CONCLUSIONS GENERALES 38

BIBLIOGRAPHIE 40

M. PERRICHON Vincent

Vu :
Les membres du Jury,

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences

MM. PRETTRE : Président

TEICHNER
TRAMBOUZE : Examinateurs

Vu et accordé le permis d'imprimer
Lyon, le 15 Mars 1967
LE RECTEUR,
Président du Conseil de l'Université